

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CAJAMARCA  
ESCUELA DE POST GRADO**



**Maestría en Ciencias  
Mención: Planificación Para el Desarrollo  
Línea: Desarrollo y Medio Ambiente**

**TESIS**

**EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN QUÍMICA CON  
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y ÓSMOSIS  
INVERSA EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES  
DE MINERA COIMOLACHE**

**Por:  
Enrique Mego Estela**

**Asesor:  
M. Cs. Ramiro Salazar Salazar**

**Cajamarca, Perú**

**2016**

COPYRIGHT © 2016 by

ENRIQUE MEGO ESTELA

Todos los derechos reservados

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CAJAMARCA  
ESCUELA DE POST GRADO**



**MAESTRÍA EN CIENCIAS  
MENCIÓN: PLANIFICACIÓN PARA EL DESARROLLO  
LÍNEA: DESARROLLO Y MEDIO AMBIENTE**

**TESIS**

**EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN QUÍMICA CON PERÓXIDO  
DE HIDRÓGENO Y ÓSMOSIS INVERSA EN EL  
TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE MINERA COIMOLACHE**

Por:  
Enrique Mego Estela

Comité Científico:

M. Cs. Ramiro Salazar Salazar  
Asesor

Dr. Valentín Paredes  
Presidente del Comité

Dr. Héctor Gamarra  
Primer Miembro Titular

Dr. Jaime Amorós  
Segundo Miembro Titular

Cajamarca - Perú  
2016

A:

Mi esposa e hijos, con quienes  
puedo contar por siempre

## CONTENIDO

CONTENIDO .....	v
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT .....	xix
CAPITULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO II .....	5
MARCO TEÓRICO .....	5
2.1    Antecedentes teóricos de la investigación.....	5
2.2    Marco conceptual .....	14
2.2.1    Lixiviación de Metales.....	14
2.2.2    Métodos de lixiviación.....	14
2.2.3    Lixiviación del oro y la plata.....	16
2.2.4    Disolución del oro en soluciones cianuradas .....	17
2.2.5    Factores que afectan la disolución del oro y la plata .....	18
2.2.6    Complejos derivados del cianuro .....	23
2.2.7    Tratamiento de los efluentes generados en un proceso de cianuración .....	32
2.2.8    Procesos de separación con membranas .....	59
2.2.9    Legislación peruana en Recursos Hídricos .....	72
CAPITULO III .....	77
DISEÑO DE CONTRASTACIÓN DE LA HIPOTESIS .....	77
3.1    Materiales.....	77
3.2    Metodología .....	77
3.2.1    Procedimiento experimental.....	79
3.2.2    Pre-tratamiento: dosificación de reactivos y pre-filtración .....	79
3.2.3    Tratamiento en el equipo de ósmosis inversa: filtro pulidor y membranas de ósmosis inversa .....	81
CAPITULO IV .....	83
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	83
4.1.    Determinación de la concentración de cianuro y metales pesados en el agua de excesos de Procesos Metalúrgicos .....	83
4.2.    Cuantificación de la concentración de cianuro y metales pesados después del circuito de tratamiento con Peróxido de Hidrógeno.....	84
4.3.    Cuantificación de la concentración de cianuro y metales pesados luego de someter los efluentes al proceso de ósmosis inversa.....	86
4.4.    Validación de un método combinado en el tratamiento de efluentes metalúrgicos .	90
4.5.    Eficiencia de los métodos combinados en la remoción de cianuro, arsénico, cobre y mercurio .....	91

CAPITULO V .....	93
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	93
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	95
ANEXOS .....	101

## **AGRADECIMIENTOS**

Al ing. Luis Neri, Superintendente de Planta de Procesos por dar las facilidades para la realización de este proyecto de investigación y apoyar en la logística necesaria para la realización de las pruebas piloto.

Al Ing. Luis Dávila Estela, por su apoyo desinteresado en la realización del presente trabajo, gracias por su aporte metodológico y valiosa colaboración

También, quiero manifestar mi reconocimiento a todo el equipo de la Planta de Procesos y todas las personas que de manera desinteresada han contribuido en la culminación de este trabajo de tesis, gracias por sus aportes y colaboración.

Por último, quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo y comprensión que me han brindado durante el desarrollo de la maestría y para la culminación del presente trabajo.

## ACRÓNIMOS UTILIZADOS

A°: Angstrom unidad de medida equivalente a la diez mil millonésima parte del metro (0.000,000,000,1 metros)

CAG: Carbón activado granular

CNCl: Gas venenoso denominado cloruro de cianógeno

Cu<sup>0</sup>: Cobre metálico

Da: Darcy, unidad para medir la permeabilidad intrínseca de un material

ECA: Estándar de calidad ambiental

FeCl<sub>3</sub>: Tricloruro férrico

GIRH: Gestión integral de recursos hídricos

GPM: Galones por minuto

ICP: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

INCO: Siglas de la International Nickel Company

LMP: Límite máximo permisible

LRH: Ley de recursos hídricos

MINAM: Ministerio del Ambiente

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Compuesto químico, bisulfito de sodio

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: Compuesto químico, sulfito de sodio

NTU: Unidad de medición de la turbidez (Unidad Nefelométrica de turbidez)

OEFA: Organismo de evaluación y fiscalización ambiental

OI: Ósmosis Inversa

ORP: Potencial de óxido reducción

Ppm: Partes por millón

PSI: unidad de Presión, libra por pulgada cuadrada (poundal square inch)

SAD: Disociable en ácido fuerte (Strong Acid Dissociable)

WAD: Disociable en ácido débil (Weak Acid Dissociable)

## GLOSARIO

**Acido de Caro.** Se denomina así al ácido peroxosulfúrico, (ácido pentaóxosulfúrico (VI), ácido peroxisulfúrico, ácido peroximonosulfúrico o ácido persulfúrico) que tiene la fórmula molecular  $H_2SO_5$ . Su producción ya sea en laboratorio o a escala industrial se obtiene mezclando instantáneamente altas concentraciones de  $H_2SO_4$  (mínimo del 95 %) con  $H_2O_2$  (concentración del 50-60 %). El reactivo se genera continuamente según demanda en la instalación industrial. Fue descrito primero por Heinrich Caro, de quien adquiere el nombre como “Ácido de Caro.”

**Alcalinidad Protectora.** Se denomina así a la función que cumple ya sea el hidróxido de sodio o el hidróxido de calcio en un proceso de cianuración, para Evitar pérdidas de cianuro por hidrólisis, prevenir pérdidas de cianuro por acción del  $CO_2$  del aire y neutralizar los componentes ácidos que puedan estar presentes en el mineral.

**Catálisis.** Es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador y las que desactivan la catálisis son denominados inhibidores. Un concepto importante es que el catalizador no se modifica durante la reacción química, lo que lo diferencia de un reactivo.

**Constante de disociación ácida (Pka).** También conocida como constante de acidez, o constante de ionización ácida, es una medida cuantitativa de la fuerza de un ácido en solución. Es la constante de equilibrio de una reacción conocida como disociación en el contexto de las reacciones ácido-base.

**Desnitrificación.** Es la reducción del ión nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) presente en el suelo o el agua, a nitrógeno molecular o diatómico ( $\text{N}_2$ ), la sustancia más abundante en la composición del aire. En el ciclo del nitrógeno, es el proceso opuesto a la fijación del nitrógeno.

**Foto-oxidación.** Es una reacción de oxidación inducida por la luz. La reacción se produce de un compuesto o sustancia con el oxígeno bajo la influencia de la radiación ultravioleta, visible, o luz infrarroja. Cuando el oxígeno permanece en el producto este último proceso es también conocido como foto oxigenación.

**Fotorreducción.** Es una reacción de reducción inducida por la luz. Se ha comprobado que varios compuestos o sustancias son inestables a la luz, cuando son usados ciertos solventes, dando lugar la formación de nuevos compuestos o sustancias.

**Isotanque.** Es un contenedor especial diseñado para transportar toda clase de líquidos, tanto peligrosos como no peligrosos entre los que se incluyen los de tipo corrosivo, inflamable, tóxico explosivo, etc. Con este contenedor se

eliminan los riesgos que pueden surgir al transferir líquidos de un tanque o contenedor a otro y se ofrece un medio de transporte extremadamente seguro.

**Mena.** Es un mineral que contiene un elemento químico, generalmente un metal, también denominado yacimiento del que se puede extraer mediante procesos metalúrgicos aquel metal porque lo contiene en cantidad suficiente para poderlo aprovechar.

**Mineral ROM.** El mineral ROM (Run Of Mine) es aquel mineral que proviene de los tajos sin pasar por ningún proceso de chancado y/o molienda, sino que es tratado tal como viene de los tajos después del proceso de voladura.

**Principio de Le Chatelier.** Este Principio establece que si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor (presión, temperatura, concentración), el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

Cuando algún factor que afecte al equilibrio varía, éste se altera al menos momentáneamente. Entonces el sistema comienza a reaccionar hasta que se reestablece el equilibrio, pero las condiciones de este nuevo estado de equilibrio son distintas a las condiciones del equilibrio inicial. Se dice que el equilibrio se desplaza hacia la derecha (si aumenta la concentración de los productos y disminuye la de los reactivos con respecto al equilibrio inicial), o hacia la izquierda (si aumenta la concentración de los reactivos y disminuye la de los productos).

**Potencial Electroquímico.** Consiste en una diferencia de iones a ambos lados de una membrana, que producen por un lado una diferencia en la carga eléctrica y por otro lado una diferencia en la concentración química de las sustancias.

Está asociado al concepto de gradiente electroquímico que combina el concepto matemático de gradiente con los conceptos físicos y químicos de potencial eléctrico y de potencial químico (concentración). Básicamente indica cuál es la dirección en la que cambia más rápidamente la concentración y el potencial eléctrico de una solución no homogénea; esto es importante porque una partícula de una sustancia cualquiera con una cierta carga en solución se moverá tratando de seguir la dirección de mayor gradiente electroquímico, yendo desde donde esa sustancia en particular se encuentra más concentrada hacia donde está más diluida y desde donde tiene mayor potencial eléctrico hacia donde tiene menor potencial eléctrico.

**Potencial de óxido Reducción o Potencial Redox (ORP).** El potencial redox es una forma de medir la energía química de oxidación- reducción, mediante un electrodo, convirtiéndola en energía eléctrica. El potencial redox es positivo cuando se produce una oxidación y negativo cuando se produce una reducción. Normalmente, las reacciones redox vienen acompañadas de cambios de pH en el medio. El valor de ORP, es la medida de la actividad del electrón comparado con la actividad de un electrodo de referencia, que mantiene siempre el potencial constante.

**Reacción Homogénea.** Se dice que una reacción es homogénea cuando tanto reactantes y productos se encuentran en el mismo estado físico, es decir solo se distingue una sola fase.

**Reacción Heterogénea.** Se dice que una reacción es heterogénea cuando en los reactantes o sustancias que intervienen en la reacción se distinguen varias fases o estados físicos.

**Solución Barren.** También conocida como solución pobre o estéril. Es una solución que contiene un mínimo contenido de oro y otros metales que provienen de las plantas de Procesamiento metalúrgico.

**Sideroforos.** Es un compuesto quelante de hierro secretado por microorganismos. El ion hierro  $Fe^{3+}$  tiene muy poca solubilidad a pH neutro y por ende no puede ser utilizado por los organismos. Los sideróforos disuelven estos iones a complejos de  $Fe^{2+}$ , que pueden ser asimilados por mecanismos de transporte activo.

## DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

**Actividad de una Sustancia.** La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. La actividad, está relacionada con la concentración, mediante el coeficiente de actividad.

**Concentración.** En esta investigación, y en concordancia con la literatura científica en química, la concentración de una solución es la proporción o relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolvente, donde el soluto es la sustancia que se disuelve, el disolvente es la sustancia que disuelve al soluto, específicamente para este trabajo el soluto está dado por un metal o un no metal como el cianuro y el disolvente generalmente es el agua.

**Degradación de Cianuro.** Es la descomposición del cianuro, ya sea por oxidación química, fotólisis, acción bacteriana, etc. Transformándolo en sustancias menos tóxicas y de valores muy bajos que no afecten a los seres humanos y el ambiente.

**Difusión.** La difusión como fenómeno físico-químico ocurre en las soluciones, cuando las distintas sustancias que la componen tienden a ocupar todo su volumen. Es un proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente, aumentando la entropía (desorden molecular) del sistema conjunto formado por las

partículas difundidas o soluto y el medio donde se difunden o disuelven. Normalmente los procesos de difusión están sujetos a la ley de Fick. La membrana permeable puede permitir el paso de partículas y disolvente siempre a favor del gradiente de concentración. La difusión, proceso que no requiere aporte energético, es frecuente como forma de intercambio celular.

**Ley de corte económica.** Se refiere a la ley de mineral más baja que puede tener un yacimiento para ser extraído con beneficio económico.

**Ley de mineral.** Se refiere a la concentración de oro, plata, cobre y otros elementos valiosos, presente en las rocas y en el material mineralizado de un yacimiento.

**Material estéril.** Minerales sin valor económico y que acompañan a los que contienen los elementos metálicos valiosos que se recuperan en un proceso minero-metalúrgico.

**Precipitación.** En esta investigación y para el tema que nos ocupa la precipitación es un conjunto de sólidos que se producen en una disolución por efecto de una reacción química. Dicha reacción puede ocurrir cuando una sustancia insoluble se forma en la disolución debido a una reacción química. En la mayoría de los casos, el precipitado (el sólido formado) baja al fondo de la disolución, aunque esto depende de la densidad del precipitado: si el precipitado es más denso que el resto de la disolución, cae. Si es menos denso, flota, y si tiene una densidad similar, se queda en suspensión.

**Rechazo de ósmosis inversa.** Se denomina así a la fracción de una solución que es retenida en las membranas, cuya característica es que la solución contiene altas concentraciones de sales, iones y/o metales; mientras que a la fracción que atraviesa la membrana se llama permeado.

**Recuperación.** En esta investigación se refiere al porcentaje de metal valioso en el mineral que se recupera por medio de un tratamiento metalúrgico.

## RESUMEN

La presente investigación tuvo por objetivo evaluar la eficiencia de remoción de cianuro y metales pesados mediante la utilización de los métodos combinados de oxidación química con peróxido de hidrógeno y ósmosis inversa en el tratamiento de efluentes de la Planta de Procesos Metalúrgicos de Cia. Minera Coimolache S. A. y su comparación con los Límites Máximos Permisibles establecidos por la normatividad ambiental vigente. Para determinar la eficiencia de remoción, la solución barren proveniente de la Planta de Procesos, luego de recuperar los elementos valiosos de oro y plata, se trató en la planta existente, de oxidación química con peróxido de hidrógeno, que después constituyó la solución de alimentación para la prueba piloto de ósmosis inversa. Para evaluar la eficiencia de tratamiento en la remoción de cianuro y metales pesados (arsénico, cobre y mercurio) se midió la concentración de estos elementos en el efluente de la planta de procesos, antes de proceso alguno de tratamiento, luego se comparó con los resultados obtenidos después del tratamiento por filtración con ósmosis inversa. Los resultados muestran que con la combinación de los dos métodos se cumple satisfactoriamente todos los parámetros exigidos por la normatividad ambiental vigente; asimismo, se obtiene una alta eficiencia de remoción: 100% en cianuro y aproximadamente 99,9% en arsénico, cobre y mercurio. Se recomienda la implementación de la ósmosis inversa, como complemento a la actual planta de tratamiento de los efluentes de procesos, como método combinado, eficiente y de fácil operación, para cumplir con todos los parámetros exigidos por la normatividad vigente y obtener una alta eficiencia en la remoción de cianuro y metales pesados.

Palabras Clave: Métodos combinados de tratamiento, eficiencia de remoción y cumplimiento de la normatividad ambiental

## ABSTRACT

This research have to had the aim to evaluate the efficiency of removal of cyanide and heavy metals using the combined methods of chemical oxidation with hydrogen peroxide and reverse osmosis in the effluent treatment from Metallurgical Processes Plant of Cia. Minera Coimolache SA. and its comparison with the maximum permissible limits established by current environmental regulations. To determine the removal efficiency, the effluent solution from the Process Plant after recovering valuable items of gold and silver, was treated in the existing plant, chemical oxidation with hydrogen peroxide plant, then this solution was the feed solution for the pilot reverse osmosis test. To evaluate the efficiency of treatment in removing cyanide and heavy metals (arsenic, copper and mercury) the concentration of these elements in the process plant effluent was measured before any treatment process, then compared with the results obtained after treatment by reverse osmosis filtration. The results show that with the combination of the two methods all parameters required by current environmental regulations are satisfactorily; also, high removal efficiency is obtained 100% in the removal of Cyanide and approximately 99,9% for arsenic, copper and mercury. Therefore, the implementation of reverse osmosis is recommended to supplement the existing plant effluent treatment process, as combined, efficient and easy operation method to meet all the parameters required by current regulations and obtain a high efficiency in the removal of cyanide and heavy metals.

Key words: combined treatment methods, removal efficiency and compliance with environmental regulations.

## **CAPITULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

Los recursos naturales y especialmente los minerales, han estado ligados desde los tiempos más remotos con la historia de la humanidad, conociéndose entonces las etapas prehistóricas con los nombres de edad de piedra, edad de hierro y edad de bronce, en clara alusión a la naturaleza de los utensilios en ellas empleados. En la actualidad se puede decir que tal relación se ha acentuado con el desarrollo de una tecnología a nivel industrial, habiéndose pasado de una edad del petróleo a la edad del silicio, en la cual nos encontramos inmersos (Álvarez 2005). Resulta pues patente el papel fundamental que juega la minería en el contexto económico e incluso en el proceso para alcanzar la calidad de vida deseada. Sin embargo, las operaciones de extracción de minerales generan gran variedad de productos residuales, algunos de ellos altamente tóxicos, que pueden ser gestionados de acuerdo con las regulaciones medioambientales vigentes.

El agua es uno de los elementos de la naturaleza más propensos a la contaminación por sustancias tóxicas. Esta situación es un problema mundial, que se ha materializado en regulaciones cada vez más estrictas de los vertidos que pueden realizarse desde cualquier punto de generación, ya sean desde los domicilios particulares o desde las industrias (Silvestre 2015). La industria minera aurífera esta citada como una de las mayores fuentes de contaminación de aguas por cianuro (Cardona 2015). Sin embargo, en los procesos de extracción de minerales, el cianuro no es el único elemento que puede causar problemas de contaminación, sino que también se generan metales pesados en disolución. La contaminación por metales pesados es un problema

ambiental que ha tenido un notorio crecimiento, debido a que dichos elementos son de uso generalizado y se encuentran frecuentemente en las aguas residuales industriales. La liberación de los efluentes al medio ambiente contienen iones metálicos que constituyen una amenaza no sólo para la vida acuática, sino también a toda la cadena alimenticia, a lo largo de la cual se acumulan a una mayor concentración, y no se degradan por ningún método (Tejada *et al.* 2012).

En el Perú, dada la presencia de la actividad minera metálica que actualmente es el soporte de la economía peruana, es necesaria la implementación de tecnologías que protejan a los sistemas bióticos de los contaminantes que son vertidos inadecuadamente al ambiente.

Actualmente existen diversas tecnologías, que hacen frente a este tipo de desechos tóxicos, entre las que destacan: la precipitación, ultrafiltración, ósmosis inversa, intercambio iónico y electrodiálisis. Estos métodos pueden remover hasta el 99 % de la toxicidad de estos metales, sin embargo, y a pesar de su eficacia, el alto costo de instalación y mantenimiento de estas tecnologías hace imposible su aplicación a las pequeñas y medianas empresas (Tejada *et al.* 2012).

Ante la necesidad de contar con un tratamiento eficiente de los efluentes de la Planta de Procesos de Minera Coimolache, se ha propuesto evaluar la combinación de dos métodos de tratamiento de efluentes como es, la oxidación química con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y la filtración con ósmosis inversa, que determinen una alta eficiencia en el tratamiento de estos efluentes y conduzcan al cumplimiento de la normatividad ambiental vigente.

Por tanto, la importancia de esta investigación es demostrar la eficiencia de la combinación de estos métodos para la detoxificación de soluciones cianuradas y la eliminación de metales pesados como método rentable, eficiente y de fácil operación,

que conlleve al cumplimiento de la legislación ambiental vigente (DS. 010-2010-MINAM.)

Por lo manifestado, la presente investigación tiene como intención principal resolver el siguiente problema: ¿Cuál es el nivel de eficiencia de la combinación de los métodos de oxidación química con peróxido de hidrógeno y ósmosis inversa en el tratamiento de efluentes de la planta de procesos metalúrgicos de Minera Coimolache? Para dar respuesta a esta interrogante se planteó la siguiente hipótesis: la combinación de los métodos de oxidación química con peróxido de hidrógeno y filtración por ósmosis inversa permiten obtener una alta eficiencia en el tratamiento de los efluentes de la Planta de Procesos de Minera Coimolache; asimismo permiten cumplir con los Límites Máximos permisibles (LMP) establecidos por la normatividad actual vigente

El objetivo general de la investigación es evaluar la eficiencia de la combinación de los métodos: oxidación química con peróxido de hidrógeno y osmosis inversa en el tratamiento de los efluentes de la Planta de Procesos Metalúrgicos de Cia. Minera Coimolache S. A; asimismo se planteó los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la concentración de cianuro y metales pesados en el agua de excesos de Procesos Metalúrgicos, antes de ingresar a las plantas de tratamiento
- Cuantificar la concentración de cianuro y metales pesados después del circuito de tratamiento con peróxido de hidrógeno y comparar con los LMP DS. 010-2010-MINAM
- Cuantificar la concentración de cianuro y metales pesados luego de someter los efluentes al proceso de ósmosis inversa. y comparar con los LMP DS. 010-2010-MINAM
- Validar un método combinado en el tratamiento de efluentes metalúrgicos.

### **Alcance y delimitación de la investigación**

El alcance de esta investigación comprende únicamente los efluentes de la Planta de Procesos Metalúrgicos de Minera Coimolache, ubicada en el distrito y provincia de Hualgayoc. Se evaluó el nivel de cianuro y metales pesados presentes en los efluentes a ser vertidos al ambiente, luego de ser tratados mediante la combinación de estos dos métodos y se comparó con los LMP establecidos por la normatividad ambiental vigente.

Esta investigación está delimitada únicamente al aspecto técnico científico de eficiencia en la remoción de cianuro y metales pesados, en los efluentes de la Planta de Procesos de minera Coimolache, mas no aborda la evaluación económica, la cual se recomienda considerarlo como otro proyecto de investigación.

En cuanto a la estructura, la presente investigación consta de cinco capítulos, los mismos que se detallan a continuación:

El capítulo uno hace una descripción de la importancia de los minerales en el desarrollo de la sociedad actual, así como los impactos que puede generar su extracción; principalmente al recurso agua si es que no se lo gestiona adecuadamente; en este capítulo también se hace referencia a la problemática, hipótesis y objetivos de la investigación así como a los aspectos metodológicos generales. En el capítulo dos se hace la fundamentación teórica, y el mismo que brinda soporte al desarrollo de la investigación. En el tres el diseño de contrastación de la hipótesis; materiales, metodología y procedimiento experimental. El capítulo cuatro muestra los resultados y discusión de los mismos. Finalmente, el capítulo cinco tiene a las conclusiones y recomendaciones.

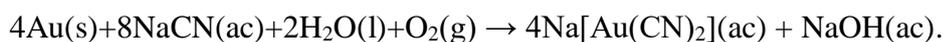
## CAPITULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Antecedentes teóricos de la investigación

Existen abundantes referencias sobre la utilización del cianuro en diversos procesos metalúrgicos y un aumento constante de las preocupaciones ambientales por su uso.

Después de que en 1704 Dippel y Diesbach descubrieran el “azul de Prusia” (ferrocianuro de hierro), el primer trabajo bien documentado que existe sobre el cianuro lo constituyen los estudios de Scheele -Suecia, 1783 sobre la solubilidad del oro en soluciones de cianuro (Fernández, 2007). A mediados del siglo XIX Faraday en Inglaterra, Elsner en Alemania y Elkington y Bragation en Rusia, estudiaron activamente la química oro-cianuro. Elkington obtiene, alrededor de 1840, la primera patente por el uso de soluciones de cianuro de potasio para galvanoplastiar oro y plata. Pero es Elsner quien lideró las investigaciones con el enunciado de la “Ecuación de Elsner”, que describe la extracción del oro del mineral mediante el uso del cianuro, en 1846 (Marsden y House, 1992).



Finalmente, las patentes formalizadas por McArthur y los hermanos Forrest en 1887 y 1888, establecieron efectivamente el proceso vigente de cianuración mediante el uso de una disolución de cianuro y la posterior precipitación por medio del zinc. Se pueden señalar también patentes anteriores en los Estados Unidos relacionadas con la lixiviación con cianuro como la de Rae en 1869, y

con la recuperación a partir de soluciones cloradas utilizando carbón vegetal (Fernández 2007).

La primera planta de cianuración a escala comercial comenzó a funcionar en la Mina Crown de Nueva Zelanda en 1889 (Cassel Cyanide Co). y, hacia 1904, los procesos de cianuración también estaban en marcha en Sudáfrica, Australia, Estados Unidos, México y Francia. Por consiguiente, a comienzos del siglo XX, el uso del cianuro para extraer oro de mineral de baja ley ya era una tecnología metalúrgica plenamente establecida (Fernández 2007).

Actualmente en el Perú, el mayor uso del cianuro ocurre en la gran y mediana minería, habiéndose extendido rápidamente a la pequeña minería y minería artesanal, ya que algunos minerales auríferos como el oro refractario o fino no pueden ser concentrados satisfactoriamente con métodos gravimétricos. Al margen de sus indudables ventajas de alta recuperación, la cianuración, puede causar un grave impacto ambiental, debido a que el cianuro es altamente tóxico. Sin embargo, al contrario del mercurio y otros metales pesados, el cianuro es biodegradable (Colmenares 2007).

Existe un proceso de degradación natural de cianuro que reduce su toxicidad en un periodo de tiempo más o menos largo; realizándose dentro de esta una variedad de mecanismos como volatilización, oxidación, adsorción dentro de otros minerales, hidrólisis, biodegradación y precipitación (Fernández 2007).

Para el desarrollo de un tratamiento biológico de degradación de cianuro se han identificado microorganismos con alto potencial de degradación del contaminante de hasta un 96% de remoción (Cardona 2015 y Watanabe *et al.* 1998), tales como: *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, y *Alcaligenes* (Meyers *et al.* 1991).

Se evaluó la aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro. Como antecedentes de la aplicación de tratamientos pasivos aplicados para la detoxificación de compuestos cianurados, únicamente se conoce en la literatura específica el caso de las minas en el norte de Canadá distrito minero de Saskatchewan. Se demostró la eficacia del sistema, que alcanza un nivel de eliminación de cianuro total superior al 95%, a partir de unas soluciones con unos contenidos iniciales en cianuro total entre 100 y 200 mg/L (Álvarez 2005). Este mismo autor realizó un trabajo de investigación de sistemas pasivos, tanto en celdas aerobias/anaerobias, estáticas y de flujo continuo; así como pruebas en humedal de laboratorio y pruebas piloto *in situ*, llegando a concluir que los efluentes directos de los procesos convencionales de lixiviación aplicados en la producción de oro (cianuración), no se encuentran en su estado óptimo para ser tratados exclusivamente por métodos pasivos, ya que su carga contaminante puede variar mucho en periodos reducidos de tiempo y contienen además una gran cantidad de sólidos en suspensión. Los compuestos que se forman cuando el ion cianuro se liga con los metales más comunes (Cu, Zn, Cd, Ni, Fe, Au, Ag, Pb), cuando están presentes en concentraciones de hasta 30 mg/L son eliminados mediante tecnologías pasivas con una eficacia del orden del 80% o superior. Para el caso del cobre en celda aerobia y celda anaerobia llega a una eficacia de remoción de 98,1% (Álvarez 2005).

Se estudió la influencia de los iones de cobre y de plata en la oxidación del ion cianuro presente en soluciones de efluentes reales. La oxidación se efectuó en tanques con 100 litros de solución a los cuales se ingresó un flujo de aire y se les acondicionó con un lecho de carbón activado modificado, como resultado

de esta investigación se concluye que el uso de carbón activado impregnado con nitrato de cobre al 0,45% en peso de cobre, permitió alcanzar porcentajes de eliminación de cianuro cercanos al 90% (Castillo 2013).

En la detoxificación de efluentes cianurados se demostró que mediante oxidación con dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), aire y catalizadores de Cu en el tratamiento de soluciones sintéticas de 500 mg/L NaCN (265 mg/L  $\text{CN}^-$ ) a pH 10,0; 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ ; 400 RPM; 276 NL/h aire y una concentración inicial de 3000 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  se obtuvo el 84 % de remoción de  $\text{CN}^-$  en 480 min, mientras, que al usar una concentración constante de 1000 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (equivalente a añadir al inicio del proceso 3000 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) se tuvo el 98 % de remoción de  $\text{CN}^-$  en 210 min. Para el caso de las soluciones industriales se obtuvieron los resultados de detoxificación de los efluentes cianurados industriales mediante el método INCO modificado (276 NL/h aire; pH 10,0; concentración constante de 1000 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 5 g/L CAG impregnado con  $\text{Cu}^0$ ) permitió remover el cianuro del efluente Orenas de 432,50 mg/L a 0,06 mg/L cianuro total en 90 min y del efluente Paz Borja de 112,50 mg/L a 0,05 m/L de cianuro total en 40 min. Con costos del orden de 6,70 \$ US/m<sup>3</sup> de efluente detoxificado (Campos y De la Torre 2015).

Se evaluó el tratamiento de las pulpas residuales conteniendo cianuro y metales pesados, con el empleo de una sal de hierro y cal. En el estudio se muestran los resultados alcanzados en la optimización de las dosificaciones de estos reactivos para lograr una eficiente remoción del Cu, Zn y cianuros presentes en los licores a recircular al proceso industrial. Los mejores resultados alcanzados en las corridas experimentales realizadas reportaron

niveles de remoción de contaminantes de 97,50 % para el cianuro libre, de 98,38 % para  $\text{Cu}^{+2}$  y 99,84% para el  $\text{Zn}^{+2}$  (De La Cruz *et al.* 2013).

En otro estudio se investigó la utilización de la rizofiltración para la detoxificación de soluciones sintéticas que contienen cromo, cobre y cadmio, de concentraciones de 5 a 20 mg/L y además para el tratamiento de un efluente líquido de cianuración industrial, con contenidos elevados de cobre (177 mg/L), cromo (0,02 mg/L) y cadmio (2,1 mg/L). En ambos casos se evaluó el porcentaje de absorción de contaminantes de las soluciones, empleando plantas de pasto, alfalfa y sambo. Se determina que, usando raíces de pasto y alfalfa se logra obtener el 99 % de absorción de cobre y más del 80% de absorción de cadmio, mientras que para el cromo se tiene hasta el 60% de absorción con raíces de sambo (Guevara *et al.* 2008).

En otro trabajo se propone la degradación de cianuros mediante oxidación química de efluentes industriales, mediante la utilización del peróxido de hidrógeno y oxidación por cloración alcalina.

La oxidación alcalina con hipoclorito sódico no requiere ningún catalizador, además tiene la capacidad de oxidar otras especies químicas como el nitrógeno amoniacal, compuesto que se encuentra habitualmente en aguas residuales y que debido a su toxicidad es necesario eliminar. Sin embargo, este método requiere una etapa de oxidación adicional, que no posee el método con peróxido de hidrógeno y además añade a las aguas cloruros como producto resultante de la reducción del hipoclorito en la reacción de oxidación. El proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno es un método que requiere el uso de un catalizador o el uso de formaldehído, compuesto altamente tóxico con implicaciones para la seguridad y salud (Gómez 2012).

Se realizaron experimentos para el control de efluentes cianurados mediante la oxidación con peróxido de hidrógeno en un laboratorio de análisis de minerales, en este trabajo se concluye que el método ayuda a degradar cianuro a concentraciones menores de los 100 ppm., es decir, reducir la concentración de emisiones cianurados hasta en un 75% (Arévalo 2011).

Se investigó el uso del sulfato ferroso y el peróxido de hidrógeno en dos etapas:

En la etapa 1, se realiza la destrucción de cianuros libres y dissociables en ácido débil por acción del Sulfato ferroso monohidratado en solución. En la etapa 2, la adición del peróxido de hidrógeno. El avance de la reacción de la primera etapa es casi completa, donde se verifica la formación de un precipitado conocido como azul de Prusia y eliminación del ion Cianuro ( $\text{CN}^-$ ). La suspensión de azul de Prusia es enviada por gravedad a una poza de almacenamiento temporal para decantación del precipitado Azul de Prusia, formado en esta primera etapa y la decantación del líquido, pasa a la segunda etapa donde se dosificará el peróxido de hidrógeno, luego de la cual, la solución es enviada a pozas de sedimentación. Finalmente, para precipitar arsénico en la forma de arseniato de hierro, el líquido finalmente rebosado, atraviesa las tres columnas de carbón del lecho fluidizado, para purificar y clarificar el agua antes de ser enviada al medio ambiente cumpliendo los LMP exigidos por la normatividad (Rojas 2009).

Se evaluó el proceso de detoxificación de soluciones cianuradas usando el método INCO. Este proceso que utiliza al dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) en presencia de aire como oxidante requiere un medio básico para reducir significativamente el cianuro libre y cianuro WAD. El uso de este método

garantiza la destrucción del cianuro libre y el Cianuro WAD a valores por debajo de los límites máximos permisibles de acuerdo a la legislación peruana. El proceso INCO presenta una cinética más rápida, se presenta como una gran alternativa para el proceso de detoxificación de cianuro; sin embargo, presenta un rango muy estricto en cuanto al pH de reacción, ya que si no se cumple con lo requerido (9,3 – 9,6), no se consiguen los valores de Cianuro WAD permitidos por la normatividad (Díaz y Condori 2007).

Se Investigó el desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina, en la que se concluye que pequeñas cantidades de permanganato, adicionados a un pH óptimo a una solución contaminada con complejos cianurados de cobre, logran su destrucción permitiendo de este modo la precipitación de dicho metal pesado como hidróxido y facilitando así su eliminación. Los resultados de detoxificación observados en las pruebas de laboratorio permiten vislumbrar una alta eficacia del permanganato como agente oxidante de los complejos cianurados. Se determinó que a partir de relaciones de detoxificación en peso de permanganato a cianuro de 5 a 1, se alcanzan reducciones del 95%, lo que permite obtener un agua apta bien para recircular a planta o bien para envío a cauce público (Fernández 2007).

En otro estudio se investigó 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, Medellín-Colombia. En este estudio se concluye que 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 oxígeno a diferencia del hipoclorito de sodio, en el cual puede presentarse cloro libre residual y cloraminas que deben removerse ya que son compuestos tóxicos para la vida acuática.

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 (Gaviria y Meza 2006).

Como podemos notar la mayoría de estudios en las aguas residuales de procesos minero-metalúrgicos se centran principalmente en la degradación del cianuro por ser el elemento que se encuentra en mayor proporción; sin embargo en estos efluentes hay gran cantidad de elementos metálicos que pueden ser muy tóxicos si se encuentran en concentraciones de unos cuantos mg/L.

Así se han desarrollado métodos de separación a través de membranas, tales como la ósmosis inversa, que es un proceso que consiste en el paso de agua desde una disolución salina, a través de una membrana semipermeable, mediante la aplicación de una presión superior a la presión osmótica de la disolución. Se producen dos corrientes, una de agua pura y otra de rechazo de mayor concentración en sales que la original. Para la ósmosis inversa se utilizan membranas semipermeables, que dejan pasar el agua en tanto que retienen del 90 al 99% de todos los minerales disueltos, del 95 al 99% de la mayoría de los elementos orgánicos, y el 100% de las materias coloidales más finas (Sánchez 2014).

Se investigó la separación selectiva de metales pesados en efluentes industriales mediante tecnología PSU (Ultrafiltración Facilitada con Polímeros

solubles en agua). En esta investigación se indica que tradicionalmente, la eliminación de metales pesados presentes en las aguas residuales procedentes de procesos industriales, se ha realizado de manera mayoritaria mediante procesos de precipitación de estos metales como hidróxidos en medio básicos. Esta técnica presenta dos inconvenientes: por un lado, la elevada solubilidad de algunas de las especies formadas, que conlleva una baja eliminación del metal de interés de la disolución a tratar, y por otro, la gestión de los lodos generados, que contienen elevadas concentraciones de iones metálicos pesados. Una importante alternativa a estos procesos son las tecnologías de membranas, desarrolladas durante los últimos 30 años, y cuyo máximo exponente en la separación de iones metálicos es la ósmosis inversa. Posteriormente han surgido nuevos procesos reactivos de separación, tales como las membranas líquidas en emulsión, las membranas líquidas soportadas, la ultrafiltración facilitada con polímeros solubles en agua y la ultrafiltración asistida con formación de micelas. Este proceso resulta ser económicamente competitivo respecto de otros procedimientos que, tradicionalmente, se han venido utilizando en la eliminación y/o recuperación de iones metálicos en efluentes industriales (Camarillo 2005).

En otra investigación se estudió la aplicación de la ósmosis inversa y la nanofiltración en el acondicionamiento de aguas para calderas.

Se estudió el comportamiento de membranas de ósmosis inversa y Nanofiltración a utilizar en el pretratamiento del agua para la alimentación de calderas. Se analizó la velocidad de permeado y la selectividad de las membranas respecto de la presión, temperatura y concentración del agua de alimentación. Se estudiaron siete membranas: dos de nanofiltración y cinco de

ósmosis inversa. Los mejores análisis de la retención fueron para las membranas ESPA1, CPA2 y PAC con retenciones mínimas del 99,3% cuando las concentraciones son del 0.1% NaCl (García 2002).

## **2.2 Marco conceptual**

### **2.2.1 Lixiviación de Metales**

Es la disolución selectiva de los metales, presentes en las especies mineralógicas de cualquier naturaleza, desde los sólidos que los contienen, mediante una solución disolvente acuosa, cuando el disolvente utilizado es el cianuro se le conoce como cianuración.

### **2.2.2 Métodos de lixiviación**

Los principales métodos de lixiviación usados en la actualidad se pueden clasificar de la forma que sigue:

#### **2.2.2.1 Lixiviación In-Situ**

Consiste en la aplicación de soluciones de cianuro directamente sobre el mineral que está ubicado en el lugar del yacimiento, sin someterlo a labores de extracción minera alguna.

#### **2.2.2.2 Lixiviación en Botaderos**

Consiste en el tratamiento de minerales de muy bajas leyes, normalmente debajo de la ley de corte económica para la planta, conocidos como “estéril mineralizado” o material estéril. En los yacimientos más antiguos, este material muchas veces se acumuló sin prestar atención a su tratamiento posterior, normalmente en cañones o quebradas cercanas a las minas, alcanzando alturas de 100 metros o más y el sustrato basal no

siempre es el adecuado para recoger soluciones, sin embargo éstas continúan aplicándose en la parte superior y colectándose en una laguna de intersección en la roca impermeable más próxima (Díaz y Condori 2007).

### **2.2.2.3 Lixiviación en Pilas o PADs de Lixiviación**

A diferencia de los botaderos, en este caso el mineral tiene una mayor ley y por lo tanto, económicamente paga por un tratamiento más complejo a través de lixiviación de mineral directo como sale de mina después de la voladura (Mineral ROM) o de una planta de chancado. Las pilas se cargan habitualmente entre 3 y 10 m, sobre un sustrato impermeable, normalmente protegido con una membrana de plástico del tipo polietileno de alta, baja o muy baja densidad o cloruro de polivinilo, que puede tener desde 0,1 a 2 mm de espesor según las exigencias de cada aplicación. Para ayudar a la recolección de las soluciones se usan tuberías de drenaje perforadas y canaletas abiertas. Las soluciones se distribuyen por medio de goteros, incluso enterrados en los casos de condiciones climáticas extremas o bien mediante aspersores dependiendo de la evaporación y la disponibilidad de agua en cada operación (Díaz y Condori 2007).

### **2.2.2.4 Lixiviación en bateas inundadas**

Conocido como sistema de lixiviación por percolación, consiste en una estructura con forma fondo falso de madera y una tela

filtrante, que se llena hasta arriba de mineral y que se inundan con las soluciones de lixiviación (Díaz y Condori 2007).

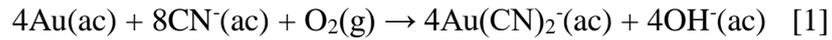
#### **2.2.2.5 Lixiviación por Agitación**

Para ello se requiere que el mineral este finamente molido, por esto se aplica solamente a minerales frescos de leyes altas, que por su mayor valor contenido justifican una molienda húmeda, a cambio de una mayor recuperación y de un menor tiempo de proceso. Así se aumentan el área expuesta a la lixiviación y la agitación permite disminuir el espesor de la capa limitante de difusión, al mismo tiempo que se maximiza el área de la interfase gas-líquido (Díaz y Condori 2007).

#### **2.2.3. Lixiviación del oro y la plata**

Los cianuros de potasio, sodio y calcio, en medio alcalino, disuelven el oro formando complejos de cianuro. Sin embargo, industrialmente se prefiere usar el cianuro de sodio (NaCN) por su mayor contenido de  $\text{CN}^-$  activo por unidad de peso: 53%, versus 40% en el caso del KCN, lo que influye en los precios de comercialización y transporte. El cianuro de calcio,  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ , no es tan utilizado, a pesar de presentar un buen porcentaje de ion  $\text{CN}^-$  activo: 56,5% dado que suele comercializarse con un mayor contenido de impurezas que en los otros dos casos.

La reacción de disolución que tiene lugar durante la lixiviación de estos elementos con soluciones de NaCN, son de tipo electroquímico. La reacción global del oro es:



(Díaz y Condori 2007).

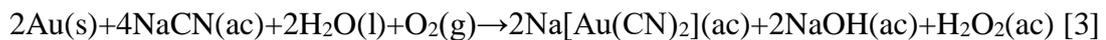
#### 2.2.4. Disolución del oro en soluciones cianuradas

La reacción global de disolución de oro por el cianuro sugerida por L. Elsner (1846) es la siguiente:



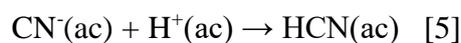
(Díaz y Condori 2007).

La disolución de oro por el cianuro sugerida por G. Bodlander en 1896 ocurre en un proceso de dos pasos en el que se forma peróxido de hidrógeno como compuesto intermedio (Díaz y Condori 2007):



En este caso se asume que, como producto intermedio, se forma  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No obstante, las ecuación sumada es de nuevo la misma que propuso Elsner cincuenta años antes.

Pueden utilizarse disoluciones de cianuro relativamente diluidas debido al fuerte complejo formado entre el cianuro y el oro, diciano aurato (I) de Sodio ( $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ). Además según los estudios realizados por F. Habashi (1966-67) concluyó que la concentración de  $\text{CN}^-$  es beneficiosa en baja dosis, ya que a concentraciones más altas de cianuro se promueve la producción del ácido cianhídrico, que no disuelve el oro ni la plata, de acuerdo a la siguiente reacción (Díaz y Condori 2007):



Cuya constante de equilibrio es:  $K = 10^{9,24}$ , o sea:

$$\text{Log}([\text{HCN}]/[\text{CN}^-]) = 9,24 - \text{pH}$$

Es decir, a  $\text{pH} = 9,24$  se empiezan a producir pérdidas de cianuro libre por formación de HCN gaseoso.

La reacción con la plata es análoga; sin embargo, el cianuro complejo de plata es más débil que el cianuro de oro y para disolverla debe emplearse disoluciones de cianuros más concentrados o tiempos de contacto más largos.

La necesidad de condiciones más agresivas cuando hay presencia de plata, puede favorecer el ataque sobre otros minerales metálicos presentes en la mena, lo que lleva a aumentar el consumo de cianuro, a disminuir la selectividad y a aumentar las concentraciones de metales en disolución.

A pesar de la relativa especificidad de la reacción oro-cianuro, hay otros metales y componentes inorgánicos que reaccionan a la vez con el cianuro y en cierta medida con el hidróxido que debe estar presente para mantener el cianuro en forma iónica. Las reacciones con minerales ferríferos, es decir pirita o pirrotina, son de gran importancia en muchos casos, ya que estos minerales figuran entre los más consumidores de cianuro en un proceso de lixiviación de oro (Díaz y Condori 2007).

## **2.2.5. Factores que afectan la disolución del oro y la plata**

### **2.2.5.1 Tamaño de partícula**

Cuando en los minerales se encuentra oro libre, la práctica generalizada es recuperarlo por medios gravimétricos, antes de la cianuración, de lo contrario las partículas gruesas no podrán ser disueltas completamente en el tiempo disponible para llevar a cabo el proceso de lixiviación. La relación área/volumen en las partículas grandes es pequeña y es necesario incrementar este ratio para que los fenómenos de interfase se

multipliquen y de esta manera las etapas controlantes de la lixiviación ocurran en paralelo, disminuyendo así notablemente el tiempo total de disolución (Vargas 1990).

Una práctica para reducir el tamaño de las partículas es la molienda y clasificación de los minerales de oro en circuito cerrado, donde las partículas de oro grueso son reducidas de espesor y quebrantados, logrando rebosar del clasificador. En estos casos será posible aplicar la técnica de cianuración por agitación, previa justificación metalúrgica del proceso.

Si la partícula de oro se presenta libre, fina y diseminada, es posible aplicar la técnica de cianuración por percolación en pilas. En estos casos la ley del mineral no justifica la preparación mecánica previa en el mineral de molienda.

Una partícula de oro de 45 micras de espesor, no tardaría más de 12 horas para disolverse, y una de 150 micras de espesor no tardará más de 44 horas para disolverse (La Rosa 2014). La velocidad de disolución, además está condicionada a otros factores como: la aireación, agitación, composición química, concentración de cianuro, grado de liberación del oro, y la eficiencia de la solución de cianuro entre otras.

#### **2.2.5.2 Concentración de cianuro**

La velocidad de disolución del oro en soluciones de cianuro alcanza un máximo al pasar de soluciones concentradas a diluidas. Hay variaciones muy grandes en la fuerza de la solución que provoca la máxima velocidad de disolución de oro, probablemente debido a la

variedad de las técnicas empleadas en la determinación experimental de los resultados.

Las variaciones incluyen factores como la razón del volumen de la solución a la superficie del oro y las mencionadas anteriormente. Si es empleado un gran volumen de solución de cianuro, y la superficie expuesta por el oro es relativamente pequeña y la agitación es suficientemente intensa para favorecer la difusión de los productos de la reacción, entonces el factor restrictivo que gobierna la velocidad de disolución del oro sería la concentración de oxígeno en contacto con el oro (Vargas 1990).

### **2.2.5.3 Concentración de oxígeno**

El uso del oxígeno o de un agente oxidante es indispensable para la disolución del oro, bajo condiciones normales de cianuración. Los agentes oxidantes tales como: peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, dióxido de manganeso o el bromo y el cloro han sido utilizados con mayor o menor éxito en el pasado, pero debido al costo de estos reactivos y las complicaciones inherentes en el manejo de ellos, actualmente ya no se utilizan. De otro lado, el mejor conocimiento y entendimiento de las reacciones involucradas en la cianuración y del conocimiento de los efectos de los constituyentes del mineral, han demostrado que una buena aireación da tan buenos resultados como lo hacen los oxidantes químicos citados. El aire aporta el oxígeno que se solubiliza en la solución de cianuro y hace su ingreso a la fase líquida por fenómenos de interfase (difusión, ley de Fick).

Según estudios realizados, el efecto del oxígeno en la disolución de oro (tabla 1), está referida a una solución de cianuro de sodio al 0,1 % y a 25° C donde se observa que la velocidad de disolución del oro es directamente proporcional al contenido de oxígeno del gas usado, deduciéndose que la velocidad de disolución del oro en soluciones de cianuro es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno.

**Tabla 1.** Efecto del oxígeno sobre la velocidad de disolución del oro

<b>% de Oxígeno</b>	<b>Velocidad de disolución (mg/cm<sup>2</sup>.h)</b>
0,0	0,04
9,6	1,03
20,9	2,36
60,1	7,62
99,5	12,62

Fuente: Vargas (1990, 40).

El uso de oxígeno puro es demasiado costoso, por lo que el aire es la fuente usual de oxígeno requerido (Vargas 1990).

#### **2.2.5.4 La Temperatura**

Cuando se aplica calor a una solución de cianuro que contiene oro metálico, dos factores opuestos influyen en la velocidad de disolución. El incremento de la temperatura agiliza la actividad de la solución, incrementándose por consiguiente la velocidad de disolución. Al mismo tiempo, la cantidad de oxígeno en la solución disminuye porque la solubilidad de los gases decrece con el aumento de la temperatura.

En la Práctica, el uso de soluciones calientes para la extracción de oro desde sus minerales tiene muchas desventajas, tales como el costo del calentamiento de la pulpa, el aumento de la descomposición del cianuro debido al calor y el consumo excesivo del cianuro a causa de la

reacción acelerada entre los cianocidos que contiene el mineral (Vargas 1990).

#### **2.2.5.5 Alcalinidad de la solución**

La reducción de la descomposición del cianuro se logra mediante la adición de cal en forma de lechada de cal a fin de formar la alcalinidad protectora. El efecto benéfico de la cal se manifiesta por el efecto logrado en la sedimentación de partículas finas o lamas. En algunos casos, para propósitos específicos, la alcalinidad protectora se mantiene mediante el uso de otros álcalis como el hidróxido de sodio y carbonato de sodio; estos álcalis, sin embargo, generalmente, no son agentes de sedimentación efectivas.

El hidróxido de calcio presente en la solución de cianuración cumple funciones específicas como:

- Previene la pérdida de cianuro por hidrólisis



(Haciendo que la reacción sea favorecida hacia la izquierda)

- Neutraliza los compuestos ácidos y los que generan acidez, tales como sales ferrosas, férricas, sulfatos etc.
- Ayuda en la sedimentación de las partículas finas, consiguiéndose la clarificación de la solución cargada de metales preciosos.

Aun cuando el uso de un álcali es esencial en la cianuración, se ha demostrado mediante trabajos experimentales, que los álcalis como el hidróxido de sodio y particularmente el hidróxido de calcio, retardan la disolución del oro en las soluciones de cianuro. Cuando se utiliza hidróxido

de calcio, la velocidad de disolución decrece rápidamente cuando la solución de cianuro tiene un pH cercano a 11 y la disolución es despreciable a pH de 12,2. El efecto del hidróxido de sodio es mucho menos pronunciado, y la velocidad de disolución no comienza a decrecer hasta que se alcance el pH de 12,5, y aun a pH de 13,4, la disolución es más rápida que aquella en una solución de la misma concentración de cianuro que contiene hidróxido de sodio a un pH de 12,2.

Varias de estas variables como: aireación, agitación, nivel de concentración del cianuro y pH, se conoce que interactúan entre sí, por lo que resulta más compleja la expresión de velocidad para la disolución del oro y de la plata (Vargas 1990).

## **2.2.6. Complejos derivados del cianuro**

### **a. El Ion Cianuro (CN<sup>-</sup>)**

Este término se refiere únicamente al anión libre CN<sup>-</sup> en solución (Fernández 2007).

### **b. Ácido Cianhídrico Molecular (HCN)**

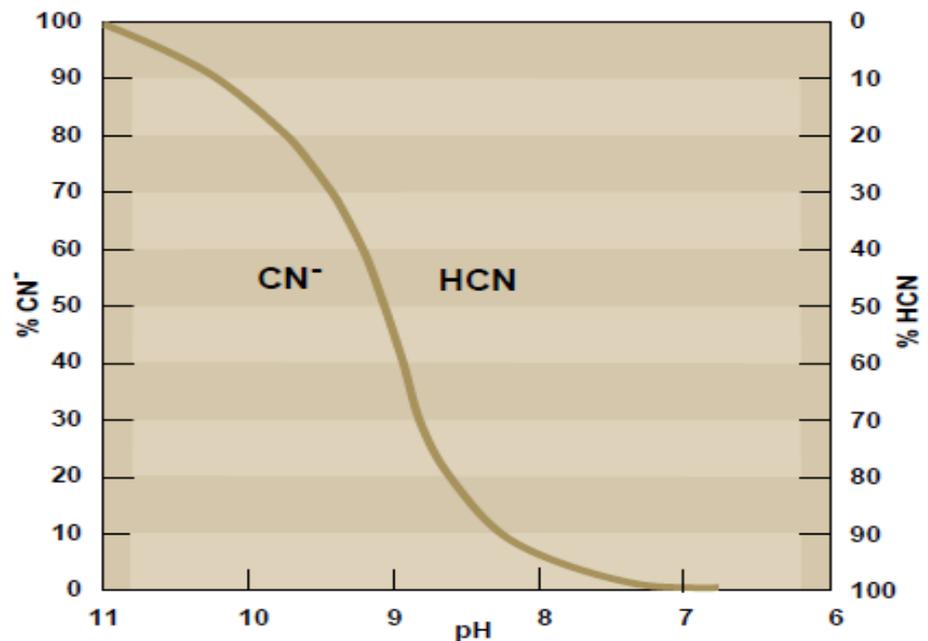
El HCN molecular es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno. Es un líquido o gas incoloro con un punto de ebullición de 25.7 °C. Se trata de un ácido débil, altamente soluble en agua, con una constante de disociación de  $4,365 \times 10^{-10}$  y una  $pK_a = 9,31$  a 20 °C (Broderius, 1970) para una reacción de equilibrio de:



Únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas y sólo el CN<sup>-</sup> tiene capacidad de formar complejos con distintos iones metálicos,

siendo esta la propiedad química por la cual, este ion es utilizado en aplicaciones industriales.

La Figura 1. Muestra las concentraciones de HCN y del ion  $\text{CN}^-$  en función del pH. Se observa cómo a pH 7,0 y 20 °C, más del 99 % de cianuro libre se halla presente en la solución en forma de HCN, por el contrario Cuando el pH es superior a 10,5 hay pocos iones de hidrógeno presentes y casi todo el cianuro libre está presente como  $\text{CN}^-$



**Fig. 1.** Equilibrio de  $\text{CN}^-/\text{HCN}$  con el pH.  
Fuente: (International Council on Metals and the Environment. 2001, 15)

En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y  $\text{CN}^-$  son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9,4. Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante elaborados

procesos de tratamiento y mecanismos naturales de atenuación (Fernández 2007).

### **c. Compuestos simples de cianuro**

Se trata de compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Proviene de sales obtenidas en reacciones ácido-base (por ejemplo, el cianuro de sodio). Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (compuestos que contienen el grupo  $\text{CNO}^-$ ) cuando se les somete a procesos de oxidación (como ocurre con el tratamiento de efluentes). Además, pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre compuestos reducidos de azufre y cianuro (Fernández 2007).

### **d. Compuestos Complejos de Cianuro**

Son compuestos que se disocian en el agua liberando un catión y un anión que contiene ion cianuro. El anión, denominado complejo, puede seguir disociándose produciendo en última instancia un catión y varios iones cianuro (por ejemplo, el  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  o triciano cuprito).

La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición de la tabla periódica, como son Cu, Zn, Cd y Hg (Cotton y Wilkinson, 1972). Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos.

La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, que a su vez reacciona con el ion cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El

grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ion cianuro libre (Fernández 2007).

**e. Organocianuros**

Corresponden a compuestos orgánicos que contienen el grupo  $-C\equiv N$ ; se los denomina también nitrilos o cianuros. En determinadas condiciones, pueden liberar iones cianuro, de ahí que presenten un comportamiento análogo al de los cianuros simples. Un ejemplo lo constituyen las cianhidrinas ( $R_2C(OH)CN$ ) y los glucósidos cianogénicos ( $R_1R_2C(OR_3)CN$ ). Otros organocianuros, como el acrilonitrilo ( $CH_2CHCN$ ) y el acetonitrilo ( $CH_3CN$ ), se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, mostrando en consecuencia un comportamiento diferente respecto de las formas inorgánicas del cianuro (Fernández 2007).

**f. Cianuro libre**

Esta denominación comprende tanto al HCN molecular como al ion cianuro. Esta terminología se emplea tanto para la descripción analítica del cianuro como para evaluar su toxicidad (Fernández 2007).

**g. Cianuro Disociable con Acido Débil o cianuro WAD (Weak Acid Dissociable)**

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). Proceden de cianuros de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc, entre otros, y producen concentraciones ambientales significativas de cianuro libre (Fernández 2007).

#### **h. Cianuro Disociable en Acido Fuerte o cianuro SAD (Strong Acid Dissociable)**

Es otro término analítico utilizado para designar a compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero que se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (en torno a 2). Se degradan mucho más lentamente que los cianuros WAD en condiciones químicas y físicas normales. Son complejos fuertes y estables en solución los de oro, hierro y cobalto (Fernández 2007).

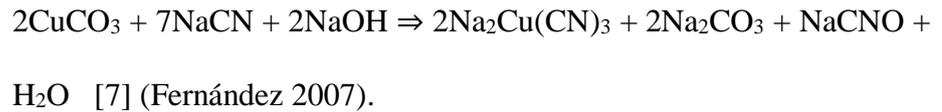
#### **i. Cianuro Total**

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 real de una solución puede o no concordar con el cianuro total determinado por una técnica analítica particular. En la práctica, la cuantificación del cianuro total depende del método analítico empleado (Fernández 2007).

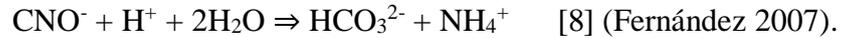
#### **j. Cianato (CNO<sup>-</sup>)**

El cianato (CNO<sup>-</sup>) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ion cianuro libre y el ion metálico, por ejemplo el ion cúprico, o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito.

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



El cianato puede hidrolizarse para producir ion amonio:



Se han llegado a reconocer en detalle los factores que afectan a la velocidad de la hidrólisis del cianato. Un estudio dirigido por Wastart Limited sobre la estabilidad del cianato indicó que éste era muy estable en soluciones sintéticas durante un período de 28 días, aunque mostraba cierta degradación en efluentes de plantas de tratamientos de minerales.

Scott (1997), demostró que el cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro a un pH de 8 a 9, y un tiempo de reacción de 1,5 horas. Por otra parte, otros investigadores llegaron a la conclusión de que es estable en condiciones alcalinas, pero se descompone en condiciones ácidas para generar amonio.

Existen estudios que muestran la degradación natural del cianato en las balsas de contención (Schmidt *et al.* 1981), pero no se han investigado los mecanismos involucrados. Sin embargo, su degradación/adsorción parece ser relativamente rápida en la capa freática. Los suelos investigados demostraron una gran capacidad para adsorber cianato. Los últimos trabajos efectuados por International Corona para evaluar la capacidad de diversos tipos de suelo a la hora de reducir las concentraciones de cianuro, pusieron en evidencia reducciones

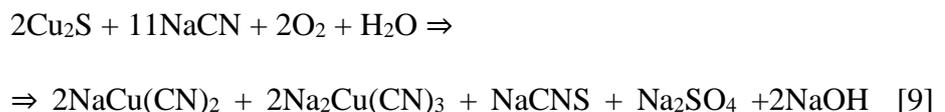
superiores al 90 % aparentemente, no se produjo un incremento de amoníaco.

El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato, que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos (Resnick *et al*, 1958). Existe muy poca información sobre el destino final y el comportamiento del cianato inorgánico, por lo que asumir que el único mecanismo de descomposición del cianato es la hidrólisis para formar amoníaco y carbonato no deja de ser una simplificación excesiva y abre la puerta hacia líneas de investigación más profundas (Fernández 2007).

#### **k. Tiocianato (SCN<sup>-</sup>)**

El tiocianato se forma por la reacción del cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre. Estas últimas pueden hallarse en forma de minerales o polisulfuros.

En el caso particular de la formación del tiocianato durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita (Cu<sub>2</sub>S) puede describirse por la siguiente reacción:



(Fernández 2007).

Los tiocianatos son más estables que los cianatos en solución acuosa, siendo además resistentes a la fotodescomposición. Pueden degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el *Thiobacillus thiocyanoxidans*, que los oxida formando amoníaco y sulfato. Esto es debido a que ciertos organismos tienen la capacidad de

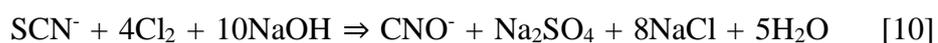
utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno después de agotarse todo el amoníaco disponible, aunque los mecanismos de descomposición química son lentos.

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

Uno de los mecanismos más importantes que permiten a los animales eliminar el cianuro es su conversión en tiocianato por acción de enzimas del cuerpo como la rodanaz (Fernández 2007).

IEC Ltda. (1980) resume la química del tiocianato indicando que existe en solución principalmente como ion  $\text{SCN}^-$ . El tiocianato de hidrógeno (HSCN) posee una constante de disociación de  $1,4 \times 10^{-1}$  ( $\text{pK}_a = 0,85$ ). Para valores de pH superiores a 2, el tiocianato se disocia por completo. Puede llegar a ser oxidado por una diversidad de agentes para formar cianato, tales como el cloro y el ozono, que pueden hacerlo totalmente. Por otra parte, los agentes oxidantes con potenciales redox más bajos normalmente sólo oxidan una porción del tiocianato en efluentes, dependiendo del tiempo de residencia y de la dosificación.

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



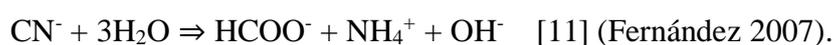
(Fernández 2007).

El cianato generado por la oxidación del tiocianato se hidroliza para formar carbonato y amoníaco.

Aunque el tiocianato no viene siendo generalmente analizado, se han encontrado toxicidades para peces en concentraciones entre 90 y 200 ppm (Scott 1997).

#### **I. Amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

El cianuro se hidrolizará lentamente en el agua para formar ion formiato y amonio:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro (y por lo tanto formación de amonio) durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, esto es, de 10,5. Sin embargo, la presencia de amoníaco es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, tal como se describió en la ecuación [8], aunque esta reacción no se vea favorecida a un pH alto.

En solución acuosa, el amoníaco libre (NH<sub>3</sub>) existe en equilibrio con el ion amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>):



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

La concentración de amoníaco libre (pK<sub>a</sub> = 9,25 a 25°C) aumenta con el pH y la temperatura, llegando a ser tan tóxico para los peces como el cianuro libre. Éste se volatiliza en el aire a un nivel elevado de pH pero permanece en solución al igual que el ion amonio en condiciones de

neutralidad. Los principales mecanismos de eliminación del amoníaco en el ambiente acuático son la nitrificación biológica, eliminación por las plantas y la adsorción en las arcillas (Arévalo 2011).

### **2.2.7. Tratamiento de los efluentes generados en un proceso de cianuración**

Una vez que se ha recuperado los valores metálicos como el oro y la plata en un proceso de cianuración, la solución queda desprovista de concentraciones considerables de estos valores metálicos pero sigue conteniendo cianuro y trazas de metales pesados como arsénico, cobre, mercurio, entre otros, que también son disueltos en el mismo proceso de cianuración. El proceso que disminuye la concentración de cianuro y metales pesados en solución, ya sea de forma natural o en instalaciones industriales, se denomina degradación. La volatilización de HCN, que reduce la concentración de cianuro libre en solución, es el principal proceso de atenuación natural (Padilla *et al.* 2004).

Se emplean cinco formas generales de degradación de la solución de cianuro:

- Degradación natural
- Oxidación química
- Precipitación
- Biodegradación
- Reciclado

### **2.2.7.1 Degradación natural**

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

A pesar de que todos estos procesos son efectivos, presentan el inconveniente de tener una cinética demasiado lenta como para poder ser considerados útiles a nivel industrial. Dependen, además, de la localización geográfica de las instalaciones, pues este parámetro condiciona las condiciones climáticas en las que se produce la degradación (Fernández 2007).

Los porcentajes de degradación varían según las especies presentes, y según los parámetros físico-químicos de la solución, con lo cual, la evaluación de la medida en que tendrá lugar una detoxificación natural de un efluente dado y en unas determinadas condiciones es algo muy complejo, y no se puede tomar su valor como medida para realizar un control riguroso del efluente (Fernández 2007). Por tanto, la degradación natural tiene lugar principalmente, en las presas de colas o relaves, en las pilas de lixiviación, en las pozas de lixiviación, y en los sistemas de adsorción con carbón activado.

#### **Volatilización**

Teniendo en consideración que el cianuro libre existe en solución acuosa en equilibrio con el ácido cianhídrico. Así, debido a su baja

temperatura de volatilización (en torno a los 26 °C) y a su elevada presión de vapor (100 KPa a dicha temperatura), el ácido cianhídrico se volatiliza desde la solución, diluyéndose en la atmósfera en fase gaseosa, desplazando así la reacción [5]:  $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCN}$  hacia la derecha, en virtud del principio de Le Chatelier, con la consiguiente detoxificación de la disolución. La tasa de volatilización del ácido cianhídrico desde la solución se incrementa con:

- Un descenso del pH (que desplaza el equilibrio hacia la generación de la fase más volátil)
- Un aumento de la temperatura
- Un incremento en la aireación de la solución (agitación)
- Un incremento del área de exposición de la solución (diseño de balsas de almacenamiento de gran superficie y poca profundidad).
- La presencia de catalizadores como el cobre o el carbón activado.

También se debe tener en cuenta la acción de la dilución de la solución mediante el agua de lluvia que, junto con la adsorción de  $\text{CO}_2$  en la interfase aire-solución, actúa descendiendo el pH de la solución, favoreciendo la volatilización del ácido cianhídrico (Fernández 2007).

### **Adsorción por diversas fases minerales**

Ciertas especies minerales pueden llegar a ayudar a la destrucción del ion cianuro y de los compuestos cianurados. Por ejemplo, se ha demostrado que determinados materiales carbonosos pueden adsorber en su superficie hasta 0,5 mg  $\text{CN}^-/\text{g}$ . Este valor resulta ser 0,05 para

minerales arcillosos y feldespatos (Fernández 2007). A pesar de no haber tasas de adsorción calculadas, se ha demostrado que la bauxita, la ilmenita y la hematites poseen cierta tendencia a la adsorción de compuestos cianurados.

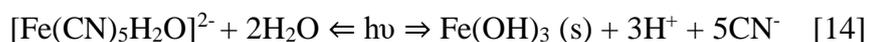
### **Degradación fotolítica**

Es un mecanismo de disociación de ciertos compuestos cianurados (especialmente los cianuros de hierro) y un importante catalizador de la oxidación del cianuro a cianato. La fotólisis es un proceso capaz de promover reacciones de oxidación/reducción proporcionando energía a partir de una radiación electromagnética que activa los procesos de transferencia de electrones (Young y Jordan 2000), haciendo a éstos más aptos para participar en reacciones redox. La fotorreducción ocurre cuando el componente absorbido dona un electrón a otra especie, y la fotooxidación tiene lugar cuando el compuesto absorbido es el que acepta un electrón de otra especie donante (que se fotorreduce).

La energía necesaria para activar los electrones (es decir, para que pasen de su estado de reposo a un estado excitado) es prácticamente igual a la que puede proporcionar la radiación electromagnética que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético. Se estudian actualmente varias fotolíticas a escala piloto para la eliminación de compuestos de cianuro (Young y Jordan 2000).

La fotólisis directa no es eficaz para la eliminación del cianuro libre, pero se sabe que destruye algunos cianuros metálicos, tanto débiles como fuertes. En particular, es capaz de disociar los Cianuros SAD

más abundantes, los cianuros de hierro (ferro y ferricianuros). Aunque sigue siendo objeto de debate, se ha propuesto el siguiente mecanismo (dos etapas) para el ferricianuro (Fernández 2007):

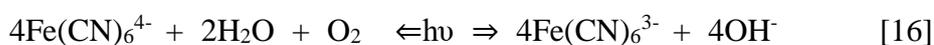


Las dos reacciones anteriores son reversibles. De todas formas, el hidróxido férrico formado puede reaccionar posteriormente con cianuro libre y con ferrihexacianuro para formar los clásicos precipitados de llamativos colores denominados “Prussian blue”, “Prussian green” o “Prussian brown”. La reacción [15] describe la formación intermedia del ferricianuro que tiene lugar durante la fotólisis (oxidación) del ferrocianuro (Fernández 2007).



Han sido observadas reacciones similares a las anteriores para el más estable de todos los cianuros SAD, el cobaltohexacianuro.

El mismo proceso se puede llevar a cabo en fase acuosa en presencia de oxígeno, con la consiguiente generación de grupos  $\text{OH}^-$  que aumentan el pH de la solución:



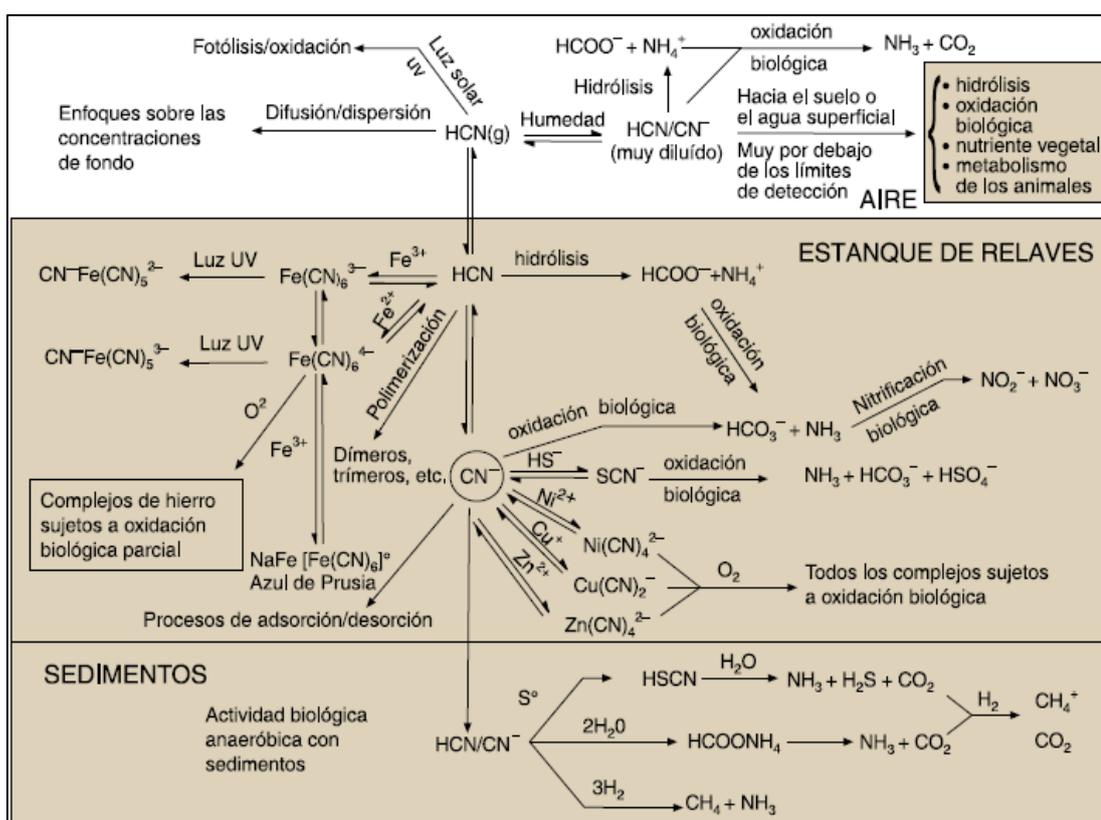
(Fernández 2007).

Como se ve, la fotólisis directa es capaz de eliminar de manera indiscutible complejos metálicos de cianuro, si bien durante el proceso se pueden liberar también cianuro libre (Fernández 2007).

## Otros mecanismos naturales

Existen otros mecanismos naturales que permiten la degradación del ion cianuro y sus complejos, tales como la oxidación biológica y las reacciones de hidrólisis, capaces de generar precipitación y/o co-precipitación de las especies en solución. Estos mecanismos pueden llegar a tener una importancia considerable en la detoxificación, dependiendo de las condiciones específicas de la solución, y resultando diferentes para cada complejo.

La figura 2 representa esquemáticamente los distintos procesos de degradación natural que pueden sufrir los cianuros presentes en los efluentes retenidos en una balsa de contención.



**Figura 2.** Degradación natural del cianuro  
Fuente: Smith y Mudder (1991).

### **2.2.7.2 Oxidación Química**

Los principales procesos de oxidación química para el tratamiento del cianuro incluyen el proceso de tratamiento con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), el proceso de tratamiento con Ozono ( $O_3$ ), el proceso de cloración alcalina y el proceso con  $SO_2$ /Aire (desarrollado por la compañía minera canadiense INCO). También se han desarrollado dos métodos recientes para el tratamiento del cianuro cuyo uso nos es muy difundido en la industria; Tratamiento con ácido de Caro y el Tratamiento con UV- $H_2O_2$  (Fernández 2007).

#### **Tratamiento con Peróxido de hidrogeno $H_2O_2$**

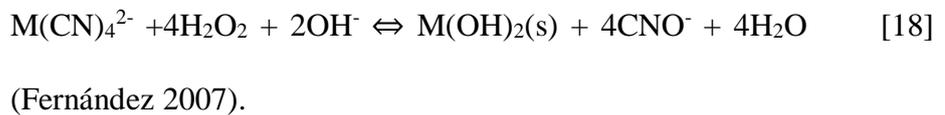
Se han desarrollado dos procesos los cuales utilizan el peróxido de hidrogeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos de cianuro. El primer proceso conocido como proceso kastone fue originalmente propuesto por la Dupont, 1974 y por Mathre y Devries, 1981. Este proceso utiliza una 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 (Gaviria, y Meza 2006).

El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante no contaminante, cuyo uso se ha extendido a lo largo de los años, siendo utilizado en numerosas instalaciones metalúrgicas de todo el mundo (sobre todo para tratamientos de efluentes cianurados residuales).

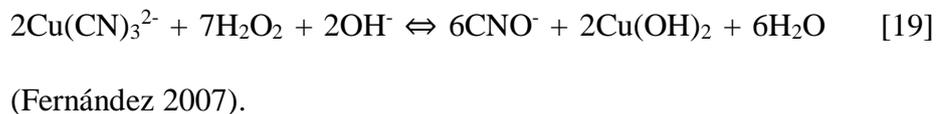
El reactivo se comercializa normalmente en contenedores de plástico de 1 m<sup>3</sup> o en isotanques de capacidades de 20 a 25 toneladas, con concentraciones que varían entre 50 y 70% en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Las reacciones de oxidación tienen lugar a pH natural del efluente (que en Plantas de lixiviación, generalmente está alrededor de 10), y no requiere control de dicho parámetro, puesto que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sólo presenta un suave carácter ácido.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



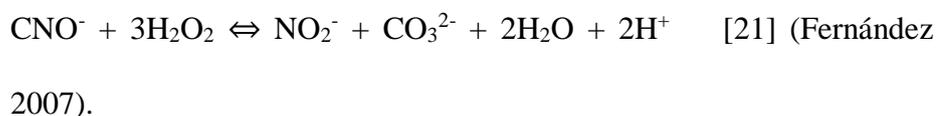
Complejos cianurados de metales como el Cu y Zn son oxidados, permitiendo la precipitación espontánea de los hidróxidos correspondientes a un pH de alrededor de 9:



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:



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





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). Se estima que, entre un 10 y un 15 % de los iones cianato generado, reaccionan de este modo:



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



El tiocianato no es oxidado, lo que puede constituir una ventaja en plantas donde no es necesario este control, porque así se evita el consumo excesivo de reactivo (Fernández 2007).

Todo el proceso se realiza en tanques abiertos. Aunque la reacción es homogénea, la cinética no se ve afectada por la agitación, la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla del oxidante con el efluente, y evitar además la acumulación de precipitados en los tanques de reacción. Se requieren 1,31 gramos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por gramo de  $\text{CN}^-$  oxidado, aunque en la práctica, el consumo es de 2-8 gramos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por gramo de  $\text{CN}^-$  oxidado (Botz 2001).

La reacción cinética de oxidación está marcadamente afectada por la presencia de pequeñas concentraciones de iones de Cu (10-20 mg/L) que actúan como catalizadores (Bonan, Teixeira y Kohler 1994). Por tanto, está indicado especialmente para el tratamiento de efluentes que contienen iones Cu en solución por encima de 20 mg/L. En ausencia de

dichos iones, la reacción de oxidación tiende a hacerse lenta, necesitando un elevado exceso de  $H_2O_2$  para acelerar el proceso o bien añadirlos en forma de  $CuSO_4$ . La lentitud de dicha reacción es incluso mayor que la que tendría lugar usando UV-fotoactivación, Ácido de Caro o Hipoclorito (Fernández 2007).

### **Tratamiento con Ácido de Caro**

El proceso de oxidación mediante el uso del ácido de Caro se desarrolló a escala industrial a finales de los noventa, apareciendo como una alternativa frente a otros métodos oxidantes gracias a las ventajas que presenta. Actualmente se usa en varias plantas de la industria minera sustituyendo a métodos anteriores.

El ácido de Caro es una solución de  $H_2SO_5$  (peroxo-mono-sulfúrico) producido mezclando altas concentraciones de  $H_2SO_4$  (mínimo del 95 %) con  $H_2O_2$  (concentración del 50-60 %). El reactivo se genera continuamente según demanda en la instalación mediante un generador compacto apropiado según patente (Solvay/Peróxidos), ya que tiene que ser dosificado inmediatamente en el tanque de tratamiento para realizar el proceso de oxidación. La reacción es casi instantánea y muy exotérmica obteniéndose a la salida una solución caliente (110-120 °C) (Fernández 2007).

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



(Fernández 2007).



[26] (Fernández 2007).

Comparado con otros oxidantes, incluido el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adición de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. Como en el caso del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el cianato formado se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio (Fernández 2007).

El residuo de  $\text{H}_2\text{SO}_5$  que puede permanecer en la solución se descompone según la reacción siguiente generando ácido sulfúrico y oxígeno (Fernández 2007):



El ácido de Caro, al contrario que el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , es capaz de oxidar al tiocianato según la reacción (Fernández 2007):



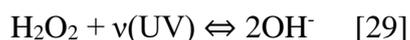
Esto constituye una ventaja particularmente importante para el reciclado de efluentes tratados que van a ser reenviados a lechos biológicos para tratamiento de menas de matriz sulfúrica. Mejora, además la precipitación de metales pesados al eliminar los complejos de  $\text{SCN}^-$  (Fernández 2007).

### **Tratamiento con UV- $\text{H}_2\text{O}_2$**

En los últimos años, se ha prestado una especial atención en la literatura técnica (Venkatadri y Peters 1993) al uso del  $\text{H}_2\text{O}_2$

fotoactivado para el tratamiento de efluentes industriales, sobre todo para la destrucción directa de disolventes orgánicos y cianuros.

La irradiación de soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con luz ultravioleta en frecuencias del rango de 254 nm causa la rotura de la molécula formando radicales libres  $\text{OH}^\cdot$  (Fernández 2007):



Estos radicales tienen una vida corta, son muy reactivos y poseen un elevado potencial de oxidación ( $E_0 = 2,8\text{V}$ ). Disponen, además, de una elevada movilidad en medio acuoso (similar a la de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^\cdot$ ), reaccionando con los cianuros de acuerdo a la ecuación (Fernández 2007).



Son capaces de oxidar todos los compuestos de cianuro, incluidos los más estables como los de hierro.

Aunque el proceso está aún en desarrollo, sus grandes ventajas le adjudican un elevado potencial. Es un proceso muy lento, pero de una gran efectividad, limpio y que sólo necesita añadir  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Uno de sus mayores inconvenientes radica en el hecho de que al necesitar el uso de fotoactivadores, se reduce su empleo a soluciones claras, puesto que la presencia de partículas en suspensión provocaría la absorción de la radiación y, por tanto, la reducción de la intensidad. Además, dado que la absorción de la radiación U.V. (de intensidad solar) en agua pura ocurre a menos de 1 m de profundidad, el espesor de la solución irradiada ha de ser muy pequeña (unos pocos cm). Por

otra parte, la precipitación de los sólidos que tiene lugar durante el proceso reducirá de manera considerable la efectividad del proceso.

Para poder llegar a aplicar el método en balsas de contención, lo primero que se ha de tener en cuenta es que dichas balsas deben de estar situadas en regiones de elevadas irradiaciones solares durante todo el año, y deben tener poca profundidad (menos de 50 cm) (Fernández 2007). La precipitación de sólidos en este caso no sería un problema ya que precipitarían y dejarían la solución clara y el  $H_2O_2$  debería de ser mezclado con el efluente justo antes de su descarga en la balsa.

### **Tratamiento con Ozono ( $O_3$ )**

El ozono constituye una nueva alternativa para el tratamiento de los compuestos de cianuro. Sus mayores ventajas radican en que es un proceso muy rápido que consigue la completa descomposición de cianuros, cianatos y tiocianatos. Se une a lo anterior el hecho de requerir un bajo mantenimiento y la ausencia de transporte, almacenamiento o manejo de reactivos químicos, así como de producción de residuos químicos tóxicos.

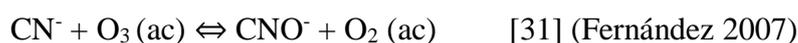
El  $O_3$  es un agente oxidante fuerte generado por aire seco o por oxígeno. Existe en la atmósfera desde la formación de ésta, y no fue detectado hasta 1785 por Van Marum, siendo bautizado como tal en 1840 por Schönbein. Se utilizó por primera vez en Francia en la desinfección de agua del Sena, y en Niza en 1906 (Fernández 2007).

En este caso el reactivo a emplear es una mezcla de ozono y oxígeno (3 % en volumen) que es capaz de provocar fuertes condiciones oxidantes

cuando es inyectado en forma de burbujas en una solución acuosa. El coste, en un tiempo muy elevado, ha ido decreciendo de una manera constante gracias al aumento de su uso. De todos modos, la ausencia de información sobre la cinética y los mecanismos de la reacción de oxidación ha limitado su aplicación.

Debido a la baja solubilidad del O<sub>3</sub> en agua, y la baja concentración de O<sub>3</sub> disponible normalmente, la adecuada transferencia de masa a la solución para ser tratada requiere un contacto muy eficiente. Se hace necesario el estudio del efecto del pH, temperatura, velocidad de agitación y rango de flujo descendente en los coeficientes de transferencia de masa.

Una revisión de la literatura sobre ozonación de soluciones acuosas de cianuro muestra que, la oxidación de 1 mol de cianuro es rápida y consume 1 mol de O<sub>3</sub> y produce 1 mol de cianato (Young y Jordan, 2000).



La primera reacción, denominada “ozonación simple”, libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro. La segunda, denominada “ozonación catalítica”, es de alta eficiencia oxidante.

Una vez el cianuro ha sido oxidado, el cianato es oxidado lentamente por el ozono aún disponible según la reacción:



El consumo teórico de O<sub>3</sub> para la completa oxidación del cianuro es de 1,85 gramos de O<sub>3</sub> por gramo de CN. En las pruebas experimentales los valores están en el orden de 3- 6 gramos de O<sub>3</sub> por gramo de CN oxidado (Nava et al, 1993). Es necesario mantener un riguroso control del pH durante todo el proceso, ya que los iones hidronio pueden descomponer al ozono, siendo la oxidación menos efectiva a valores de pH mayores de 11.

Antes de que tenga lugar la oxidación, es necesaria la transferencia del O<sub>3</sub> gaseoso a la solución. Debido a que en la salida de los generadores normalmente se dispone como máximo de un 7 %, es muy importante optimizar la masa de transferencia de O<sub>3</sub> a la solución para mejorar la cinética del proceso.

La tendencia actual es hacia una integración de la oxidación con ozono y la fotólisis asistida. Así, se incrementa la eficacia de la oxidación y se minimiza el consumo de reactivo que es caro (Fernández 2007). Tanto es así que la combinación de ambos métodos ha demostrado ser uno de los métodos más eficaces en la destrucción del cianuro y de sus derivados; se han alcanzado concentraciones de cianuro residual por debajo de 0,1 mg/L a partir de soluciones que contenían entre 1 y 100.000 mg/L (Garrison *et al.* 1973; Heltz *et al.* 1994). Un incremento de la intensidad de la radiación, de la temperatura del sistema o de la concentración de ozono proporciona cinéticas de reacción más favorables. Las reacciones anteriores, debido a la formación de grupos OH<sup>•</sup> y su consiguiente reacción con el ion cianuro, quedan como sigue:

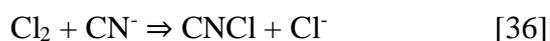




El grupo  $\text{OH}^-$  (radical hidroxilo) que figura como reactivo en la expresión anterior al ser deficitario en carga es muy ávido de electrones, que puede incorporar a partir de la oxidación del tiocianato o de los compuestos metálicos de los cianuros (tanto débiles como fuertes). El ion cianato resultante seguirá su oxidación con ozono según la expresión [33] para producir ion bicarbonato y nitrógeno molecular. La “ozonación fotolítica” del cianuro consume 1 mol de ozono por mol de cianuro, incrementándose esa tasa a 5:1 cuando se producen los iones nitrito y nitrato (Young y Jordan, 2000).

### **Tratamiento por cloración**

La oxidación por cloración fue un método muy utilizado, pero que actualmente está casi en desuso al haber sido reemplazado paulatinamente por otros métodos alternativos. El proceso es muy eficaz para eliminar cantidades de cianuro hasta niveles muy pequeños, pero resulta caro debido al elevado consumo de reactivos pues, aunque el uso teórico de consumo de cloro para oxidar el cianuro a cianato es de 2,73 gramos de  $\text{Cl}_2$  por gramo de  $\text{CN}^-$  oxidado, en la práctica es de 3 a 8 gramos de  $\text{Cl}_2$  por gramo de  $\text{CN}^-$  oxidado (Fernández 2007). El proceso tiene lugar en dos fases. En la primera, el cianuro se convierte en cloruro de cianógeno ( $\text{CNCl}$ ) y, en la fase posterior, el cloruro de cianógeno se hidroliza formando cianato (Fernández 2007).



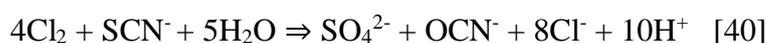
Con un exceso pequeño de cloro, el cianato es posteriormente hidrolizado a amonio en una reacción catalítica (Fernández 2007):



Con un exceso suficiente de cloro se llega al punto en el que todo el amonio es oxidado a nitrógeno gas:



Además de cianuro, cianato y amonio, el cloro puede oxidar al tiocianato, pero provoca un consumo muy elevado de cloro (Fernández 2007):



Otra limitación al proceso reside en que su aplicación principal se centra en soluciones, pues con lechadas, el consumo de reactivo es muy elevado.

Se aplica tanto para cianuro libre como para WAD, pero sólo se consiguen eliminar pequeñas cantidades de cianuro de hierro, dependiendo de la cantidad de otros metales presentes (Fernández 2007).

### **Proceso SO<sub>2</sub>/Aire (Proceso INCO)**

El dióxido de azufre ha sido muy utilizado durante el siglo pasado en sistemas con diversas variantes para la oxidación de las especies cianuradas. Cabe hacer mención, por su importancia, la patente realizada de una de las variantes del método en 1980, siendo la más empleada desde entonces: el proceso “INCO”.

El proceso de oxidación se fundamenta en la inyección, en el tanque de detoxificación, de una mezcla de dióxido de azufre y aire, la cual

rápida mente oxida el cianuro libre y el cianuro WAD presentes en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II). La reacción para el cianuro libre será :

$CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \rightleftharpoons CNO^- + H_2SO_4$  [41] Y para el caso de los complejos metálicos cianurados:

$M(CN)_x^{y-x} + SO_2(g) + O_2(g) + H_2O \rightleftharpoons CNO^- + H_2SO_4(ac)$  [42]

(Fernández 2007).

El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango de 7,5 a 9,5. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno al 1-2 % en volumen, aunque el proceso opera bien hasta valores del 10 %. El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa por ejemplo, provocando la combustión de azufre puro. Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son el metabisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ) y el sulfito de sodio ( $Na_2SO_3$ ).

Durante el proceso, los iones tiocianato también son oxidados por una reacción similar, aunque cinéticamente menos favorable (si hubiese especial interés en oxidar el tiocianato, se podría catalizar con níquel, cobre o cobalto):

$SCN^- + 4SO_2 + 4O_2 + 5H_2O \rightleftharpoons CNO^- + 5H_2SO_4$  [43]

Al igual que ocurría en el proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno, los iones hierro presentes en la solución permanecen en su forma reducida ( $Fe^{2+}$ ), siendo entonces susceptibles de ser precipitados como sal de cianuro doble con exceso de zinc, cobre o níquel.

La oxidación se lleva a cabo en varias etapas: en la primera, generalmente, se añaden 30-90 gr de  $\text{Cu}_2^+$ /tonelada de solución, pasándose después a la inyección en burbujas de la mezcla  $\text{SO}_2$ /aire, que puede o no ser complementada con la adición, en una última etapa, del metabisulfito de sodio, agitando la mezcla al aire.

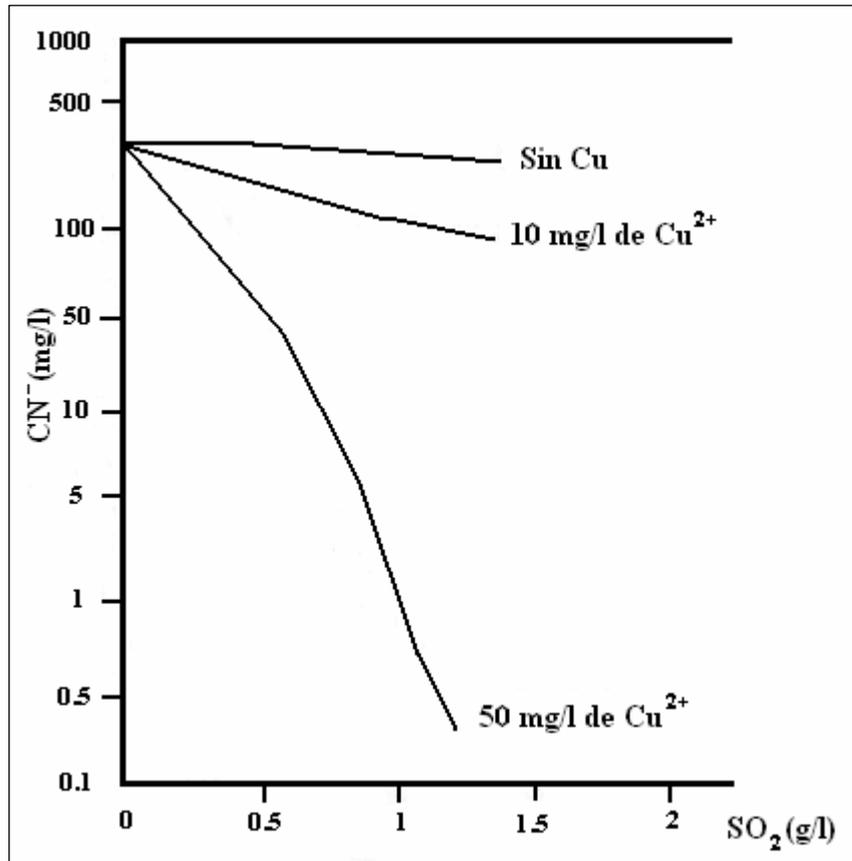
Los flujos de mezcla inyectados están en torno a un L/min por litro de solución. En la práctica, 3-4 kg de dióxido de azufre es decir, entre 5 y 8 kg de metabisulfito de sodio se emplean para la oxidación de un kg de cianuro. Se usa caliza para un control del pH, ya que, según queda reflejado en las reacciones anteriores, en la oxidación se genera ácido sulfúrico y el pH óptimo de operación está en torno a 9. La introducción de este carbonato para el control del pH genera lodos, al provocar la precipitación de yeso y algunos hidróxidos metálicos.

El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de 200 mg/L de cianuro total, quedando reducida esta concentración por debajo de 1 mg/L en ocasiones, hasta 0,05 mg/L. Las concentraciones de cobre, zinc, níquel y hierro son reducidas a valores muy bajos (<2, <1, <1 y <0,5 mg/L respectivamente) (Fernández 2007).

La elevada eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida.

El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sales disueltas. Por otra parte, el proceso es muy sensible a diversos parámetros como son el pH, la

concentración de metales en solución, las concentraciones de hierro y cobre y la presencia de aniones como  $\text{SCN}^-$  y  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , la viscosidad y la transferencia de oxígeno. En la figura, se observa la influencia de distintas cantidades de cobre en el proceso (Fernández 2007).



**Figura 3.** Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO

Fuente: Smith y Mudder (1991).

Aunque se alcanzan los límites deseados en el caso del cianuro, los efluentes resultantes continúan teniendo elevadas concentraciones de subproductos que los hacen tóxicos para los organismos vivos. Así, es generador de gran cantidad de subproductos: cianato, tiocianato, sulfato, amonio, nitrato, algo de cianuro libre y una elevada

concentración de cobre. Además, el proceso INCO forma grandes volúmenes de lodos ricos en sulfato de calcio que encarecen el proceso

**Tabla 2.** Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación química

<b>Tecnología</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Oxidación química por Clorinación Alcalina	Oxidación del cianuro en dos etapas: 1) $CN^- \rightarrow CNO^-$ 2) $CNO^- \rightarrow CO_2 + N_2$	Fácil manipuleo y control del dosaje. La segunda etapa no es necesaria si los desechos no entran en contacto con otros que contienen cromo	La reacción es exotérmica a altas concentraciones de cianuro, puede producir combinaciones gaseosas tóxicas.
Oxidación química por Sulfato Ferroso	Formación de un complejo que es removido en forma de lodo	Bajo costo de operación, la solución de sulfato ferroso proviene del baño agotado del decapado. Fácil manipuleo y control de dosaje.	Formación de gran cantidad de lodo. Efluente coloreado de azul. El ferrocianuro se descompone a cianuro libre en presencia de la luz solar.
Oxidación química por Peróxidos	Oxidación de cianuros a cianatos	precipitación de metales pesados en forma de óxidos e hidróxidos	Los cianuros se oxidan parcialmente a cianatos
Oxidación química por Ozono	Oxidación de cianuros a dióxido de carbono y nitrógeno	Adicionalmente, el Ozono oxida fenoles y cromóforos, y los transforma en productos no tóxicos e incoloros	Por su inestabilidad, el ozono se debe generar in situ. Dificultad en el manipuleo y control del dosaje.
Oxidación Electrolítica	Oxidación de cianuros a cianatos	Método eficiente, reduce concentraciones de cianuro a menos de un ppm. No requiere el uso de reactivos químicos	Costo del tratamiento alto. Es aplicable a volúmenes de agua residual menores de 100 litros

### **2.2.7.3 Precipitación**

La precipitación de cianuros estables se puede obtener mediante el agregado deliberado de complejantes tales como el hierro. Esto reduce la concentración de cianuro libre y también es eficaz para controlar los elevados niveles de otros metales que pueden estar presentes. Los cianuros de hierro pueden reaccionar con otras sustancias químicas en solución y producir precipitados sólidos, que pueden contener una docena de sales insolubles de cianuro, removiendo de esta manera el cianuro de la solución. Parte del cianuro de las soluciones de los procesos reaccionará con otros componentes químicos que se encuentren dentro del sistema y formarán concentraciones mucho menos tóxicas de compuestos tales como el amoníaco, el nitrato y el dióxido de carbono (Fernández 2007).

### **2.2.7.4 La Biodegradación**

La biodegradación del cianuro es la base de los sistemas de tratamiento de los efluentes residuales industriales, como los utilizados por Homestake Mining Company en los Estados Unidos e ICI Bioproducts en el Reino Unido. Durante más de una década, se ha empleado un proceso biológico para tratar el cianuro en la mina Homestake en Lead, Dakota del Sur, con el fin de satisfacer los criterios ambientales de descarga. Las condiciones aeróbicas son mucho más favorables para la degradación del cianuro que las condiciones anaeróbicas, aunque los organismos anaeróbicos pueden ser eficaces para tratar el cianuro en concentraciones de hasta varios mg/L. Se han creado tanto sistemas activos como sistemas pasivos de tratamiento biológico; estos sistemas

remueven el cianuro empleando microorganismos aeróbicos o anaeróbicos (Fernández 2007).

En Homestake, la solución estéril del molino aurífero se canaliza a través de recipientes para reacciones que contienen bacterias. Las bacterias utilizan el oxígeno del aire para descomponer los compuestos de cianuro en nitratos, bicarbonatos y sulfatos. Este proceso microbiano es capaz de oxidar los complejos de cianuro metálico, los iones metálicos de las especies de cianuro WAD y los subproductos intermedios de la oxidación del cianuro (Fernández 2007).

Las ventajas del proceso de tratamiento biológico son su diseño simple y el control del proceso operativo, los bajos costos de las sustancias químicas y la capacidad para tratar todas las formas del cianuro y sus subproductos. Las posibles limitaciones de los sistemas de tratamiento biológico son su reducido rendimiento con temperaturas frías y con concentraciones muy altas de cianuro (Fernández 2007).

### **Oxidación biológica asistida**

La capacidad de ciertas especies de microorganismos (bacterias, algas, etc.) para degradar ciertos tipos de compuestos de cianuro y amonio, así como para acumular (por ingestión) metales pesados es conocida desde hace tiempo.

Estos métodos fueron empleados por primera vez a escala industrial para el tratamiento de efluentes de procesos de cianuración en minería de oro en el distrito minero de Homestake (Dakota del Sur, USA) en 1984, y han sido operados con éxito en algunas otras plantas desde entonces (Marsden y House 1992).

El proceso requiere una adaptación gradual de especies de bacterias mutantes a hábitats con altas concentraciones de cianuro libre, tiocianato y metales pesados. Así por ejemplo, en el caso de Homestake, la bacteria más adecuada fue una variedad de la cepa pseudomonas (“rod-type”), que resulta efectiva a 30°C y en un rango de pH entre 7 y 8,5 (Smith y Mudder 1991).

El fundamento de la técnica es la consecución de un elevado ratio de conversión metabólica de cianuro a cianato (bio-oxidación) mediante la actividad bacteriana, teniendo en cuenta que, tanto el carbono como el nitrógeno son nutrientes (Fernández 2007).

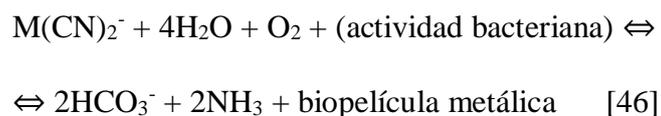


El cianato producido es entonces hidrolizado para producir ion amonio e ion carbonato:



En las condiciones de operación, los nitratos y los nitritos no sufren transformación alguna, y no se produce ácido sulfhídrico, pero el ion amonio liberado es considerado como tóxico, con lo que debe ser tratado, generalmente por desnitrificación, antes de la descarga.

La mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados, y los metales adsorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias, mediante el siguiente proceso:



Donde M representa un metal divalente (Fe, Zn, Ni, Cu, etc.).

El régimen de degradación de los complejos de cianuro metálicos decrece en el siguiente orden (Marsden y House 1993): Zn>Ni>Cu>Fe, aunque incluso los ferricianuros más estables llegan a ser degradados por esta vía.

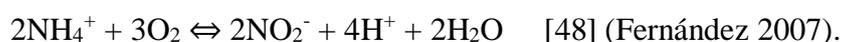
A su vez, el tiocianato que pueda haber en la solución también se oxidará de forma instantánea según la siguiente expresión:



Es importante hacer notar que la población bacteriana considerada vive, en parte, de la oxidación del cianuro y del tiocianato, pero necesita de algunos otros componentes (nutrientes) para desarrollarse (principalmente P y Na). Se hace entonces necesaria la adición al sistema de ácido fosfórico y de carbonato de sodio.

Como el objetivo final es una detoxificación total de la solución, es inevitable el empleo de una segunda etapa para eliminar el ion amonio y el amoníaco producidos. Este proceso, que genera ion nitrito e ion nitrato, se denomina “nitrificación”, y se logra mediante la actividad de ciertas bacterias aerobias.

Las reacciones más relevantes de la descomposición son:



Algunas de las reacciones anteriormente descritas, son alcanzadas a velocidad adecuada únicamente por vía microbiológica, y no pueden ser reproducidas en las mismas condiciones cinéticas únicamente por procedimientos químicos.

Debido a que la oxidación biológica es un método natural, los efluentes tratados por esta vía suelen poseer unas calidades finales más adecuadas para una descarga directa que los detoxificados por algunos métodos activos, como los previamente descritos.

La degradación biológica, junto con la adsorción de compuestos tóxicos por la biomasa, ha demostrado ser capaz de eliminar el 92 % del cianuro total, más del 99 % del cianuro WAD y más de un 95 % de cobre y otros metales tóxicos (Homestake *et al.* 1993). Además, los costes de establecimiento y operación del sistema son competitivos con los de los métodos de oxidación química (Fernández 2007).

#### **2.2.7.5 Reciclado**

La mayoría de tecnologías para el tratamiento de efluentes conteniendo cianuro se han centrado en la destrucción del cianuro; sin embargo, es posible recuperar y reutilizar el cianuro, y de este modo reducir al mínimo la cantidad total de cianuro utilizado y disminuir los costos operativos para algunas minas. El reciclado reduce las concentraciones de cianuro en las soluciones residuales y disminuye el costo de la destrucción del cianuro.

La recuperación y el reciclado de cianuro se utilizan desde 1930, especialmente en Flin Flon (Manitoba, Canadá), Pachuca (Hidalgo, México) y Golcanda Minerals (Tasmania, Australia). El proceso básico abarca tres pasos: control de pH, volatilización en condiciones muy controladas y captura del cianuro que se ha liberado. Los recientes avances de la ingeniería han convertido este proceso en una posibilidad mucho más atractiva que en el pasado y la recuperación del cianuro ha

sido adaptada en la última década al tratamiento de lodos en un proceso comercial patentado denominado Cyanisorb.

Las investigaciones sobre la recuperación del cianuro continúan. Una de ellas es la prueba de un tratamiento que separa los complejos de cianuro de las soluciones y los absorbe en perlas de resina de poliestireno denominadas Vitrokele (el proceso Cyanosave). La modificación de este proceso puede aplicarse a las soluciones o a los lodos y se puede recuperar tanto el cianuro como los metales. El cianuro recuperado se recicla luego para utilizarlo en la planta de recuperación de oro. Aunque ha habido pruebas exitosas del proceso en minas de Canadá, Australia y los Estados Unidos, todavía no existe ninguna planta comercial y la investigación continúa (Fernández 2007).

#### **2.2.8. Procesos de separación con membranas**

Después que se han recuperado el oro y la plata desde sus minerales mediante el proceso metalúrgico, la utilización de membranas para el tratamiento de efluentes, como método de separación se ha ido imponiendo no sólo en la industria minera sino en diferentes sectores industriales: tratamiento de aguas, industria alimentaria, industria farmacéutica, etc. Este proceso permite obtener efluentes sin contaminantes, reciclar el agua de proceso y recuperar productos valiosos que pueden ser reutilizados en el proceso o en otras aplicaciones (Camarillo 2005). El proceso de filtración con membranas permite obtener un efluente libre de contaminantes cumplir con la legislación ambiental aplicable (LMP) y sobre todo darle viabilidad y

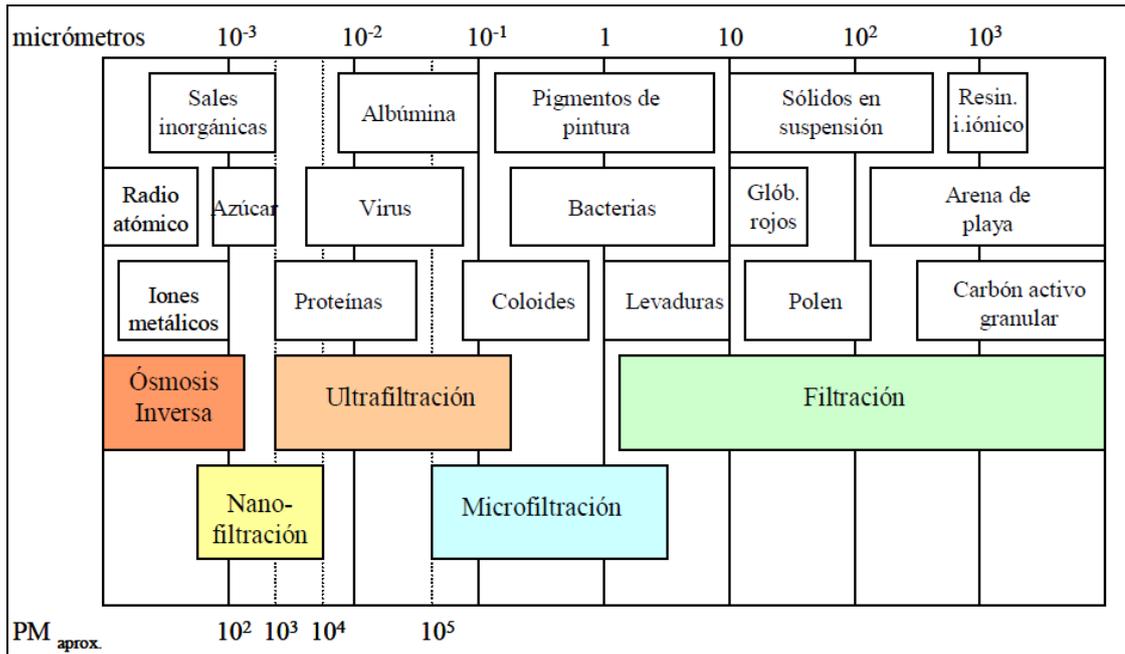
continuidad al proyecto, como parte de la responsabilidad Socio ambiental de la empresa.

#### **2.2.8.1 Procesos de membranas**

Una membrana es una barrera que separa dos fases y limita el paso de especies químicas de una manera específica. Esto provoca el rechazo de uno o más componentes presentes en una mezcla líquida al aplicar una fuerza impulsora, consiguiéndose una separación en función del tamaño de las moléculas presentes (Camarillo 2005). La fracción que atraviesa la membrana se llama permeado, mientras que la fracción que es retenida se denomina rechazo (Scott y Hughes 1996; Zeman y Zydney 1996; Mulder 1997).

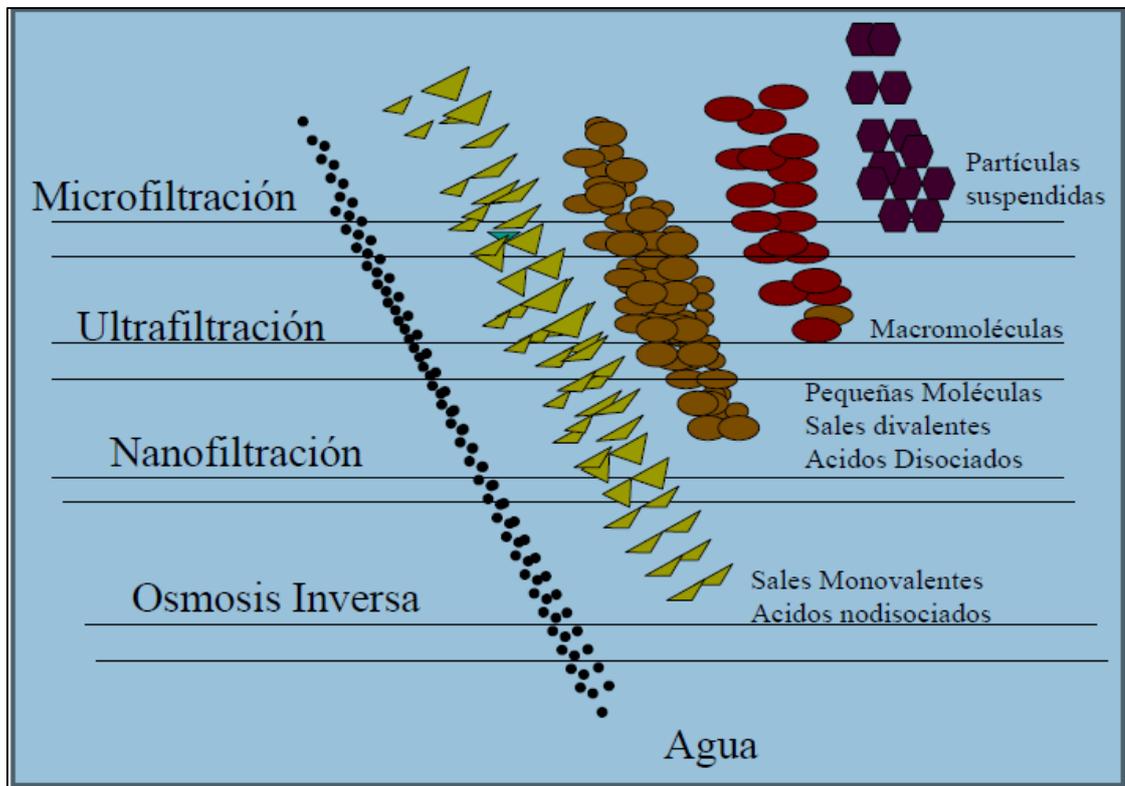
Los principales procesos con membranas cuya fuerza impulsora es la presión son la microfiltración (MF), la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI). En la figura 4, se indican los intervalos de aplicación de cada uno de los procesos de membranas en los que la fuerza impulsora es la diferencia de presión, referidos al tamaño de los poros de las membranas en cada uno de los procesos y al peso molecular de los solutos que pueden separarse.

Debido al diferente tamaño de poro de cada una de las membranas utilizadas por las diferentes técnicas, éstas serán permeables a distintas especies. En la figura 4 puede observarse el comportamiento típico de las membranas de cada proceso frente a distintas especies de tamaño creciente: agua, sales, azúcares, macromoléculas y partículas en suspensión.



**Fig. 4.** Intervalo de aplicación de procesos de filtración con membrana donde la fuerza impulsora es la Presión.

Fuente: (Camarillo 2005, 14)



**Fig. 5.** Procesos cuya Fuerza impulsora es la presión

Fuente: (García. 2002, 9)

En general, la filtración es un medio de eliminar sólidos no deseados presentes en una corriente líquida o gaseosa mediante un proceso mecánico de tamizado. Todas las moléculas con tamaños mayores que la luz del filtro son retenidas por éste. Para ello debe aplicarse un gradiente de presión a través del filtro para obligar al fluido a atravesar el medio filtrante. Idealmente, la corriente permeado resultante debería estar exenta de sólidos suspendidos, pero los filtros convencionales de menor tamaño de luz dejan escapar fragmentos de sólidos que tienen un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  (Camarillo 2005).

Por este motivo han ido apareciendo diferentes técnicas basadas en el uso de membranas, con una capacidad de separación cada vez mayor, que suelen clasificarse atendiendo a diferentes aspectos (Camarillo 2005).

- El tipo de membrana (por su naturaleza, estructura, carga superficial, composición química y forma);
- El mecanismo de separación (por el tamaño de poro, la solubilidad, la difusión o la carga);
- La fuerza impulsora (por una diferencia de presión, una diferencia de concentración, una diferencia de potencial o una diferencia de presión de vapor).

En la tabla 3. Se muestran algunas características de cada uno de los procesos de membrana. A continuación, se realiza un breve repaso de los distintos procesos de membrana (Scott y Hughes 1996).

En los procesos de microfiltración (MF) el medio filtrante es una membrana de tamaño de poro uniforme comprendido entre 0,05 y 1  $\mu\text{m}$

y una densidad de poro aproximada del 80 %. El funcionamiento de este proceso es similar y comparable a una filtración clásica, en la que la separación se lleva a cabo en función del tamaño de partícula, aunque la separación está influida por interacciones entre la superficie de la membrana y la disolución. La elevada densidad de poro de estas membranas implica bajas resistencias hidrodinámicas, y por lo tanto elevados flujos de permeado a través de la membrana (litros de permeado por hora y por metro cuadrado de membrana). En este proceso la fuerza impulsora es la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana, que suele ser inferior a 2 bares. Las membranas de microfiltración dejan pasar las sales, por lo que no hay que vencer ninguna presión osmótica (Camarillo 2005).

La microfiltración se utiliza para la eliminación de partículas de corrientes líquidas y gaseosas de las industrias químicas, bioquímicas, farmacéuticas y alimenticias; en la clarificación y filtración estéril de emulsiones y suspensiones termolábiles; en la producción de agua pura para la industria electrónica; en la purificación de productos, filtración de gases y recuperación de disolventes de proceso en la industria química; y en el tratamiento de aguas residuales (Wang 1999).

**Tabla 3.** Características de los procesos con membranas

<b>Proceso</b>	<b>Tipo Membrana</b>	<b>Mecanismo Separación</b>	<b>Fuerza Impulsora</b>	<b>Sustancias Permeado</b>	<b>Sustancias Retenido</b>
Microfiltración	microporosa simétrica	tamaño de poro	diferencia de presión	agua, sólidos disueltos	compuestos de PM >500,000
Ultrafiltración	microporosa asimétrica	tamaño de poro	diferencia de presión	agua, sustancias bajo PM	coloides, moléculas de PM >500
Nanofiltración	microporosa asimétrica	tamaño de poro	diferencia de presión	agua, sales	moléculas de PM > 200
Ósmosis Inversa	homogéneas compuestas asimétricas	solubilidad difusión	diferencia de presión	agua	iones compuestos de PM > 50
Diálisis	microporosa simétrica	difusión en membrana	diferencia de concentración	compuestos orgánicos de bajo PM	sales, compuestos de PM > 1000
Electrodialisis	intercambio iónico	carga de los iones	diferencia de potencial	iones	compuestos orgánicos
Separación de gases	homogéneas simétricas	solubilidad difusión	diferencia de presión de vapor	gases rápidos	gases lentos, sales
Pervaporación	homogéneas asimétricas	solubilidad difusión	diferencia de presión de vapor	agua (vapor)	sales, compuestos orgánicos

Fuente: (Camarillo 2005, 16)

La ultrafiltración (UF) es un proceso controlado por la presión transmembranal que abarca la región comprendida entre la MF y la OI. El tamaño de poro de la membrana oscila entre 0,001 y 0,05  $\mu\text{m}$ . Este tamaño de poro exige fuerzas impulsoras de hasta 10 bares. La principal aplicación de este proceso es la separación de macromoléculas con un peso molecular comprendido entre 300 y 300.000. Las membranas de ultrafiltración son permeables a las moléculas de peso molecular 500 Da y muestran bajos rechazos a las

sales. Los efectos de la presión osmótica en las membranas de ultrafiltración son pequeños y la presión transmembranal aplicada se utiliza fundamentalmente para compensar la resistencia del líquido para permear a través de la red porosa de la membrana. El mecanismo de separación en UF es de tipo tamiz, en el que un aumento en la presión aplicada conlleva un aumento en el flujo de permeado. También se produce un fenómeno de ensuciamiento (fouling) que provoca un descenso paulatino de los flujos de permeado con el tiempo de vida de la membrana debido a cambios en la naturaleza de los poros de ésta (Camarillo 2005).

Algunas aplicaciones de la ultrafiltración son la concentración de proteínas, enzimas, hormonas, etc.; el tratamiento de residuos y efluentes químicos y nucleares; la recuperación y reciclaje de baños de pintura electrostática de automoción; en la industria papelera; la clarificación de zumos y vinos y la concentración estéril de leche; el tratamiento de antibióticos, de sangre, de plasma, etc (Camarillo 2005).

La nanofiltración (NF) es un proceso controlado por la presión y tiene un área de aplicación intermedia entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración. Permite separar iones y pequeñas moléculas de azúcar en disolución. Es muy utilizada en la producción de nuevos productos en la industria alimentaria y biotecnológica. La nanofiltración opera a presiones comprendidas entre 5 y 20 bares, y suele utilizarse cuando no se necesitan elevados rechazos de sodio (como en la ósmosis inversa) pero sí de determinados iones divalentes ( $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ). El tamaño de corte típico de las membranas de nanofiltración es de 200 Darcy (Da).

Las principales aplicaciones de la nanofiltración son el procesado de sueros lácteos salados y de preparados farmacéuticos; la eliminación del color, del carbono orgánico total (COT) y los precursores del trihalometano en aguas superficiales; la eliminación de la dureza y de sólidos de aguas subterráneas, etc. (Camarillo 2005).

En un **proceso de ósmosis (DO)** se tiene una disolución salina compuesta por agua y una sal diluida separada de una disolución acuosa (mayoritariamente agua) por medio de una membrana semipermeable que sólo permite el paso del agua, pero no de iones. El agua, debido al gradiente de concentración de sales a ambos lados de la membrana, se difunde a través de ésta hacia el lado de la disolución salina hasta que se alcanza el equilibrio osmótico. Esto produce un aumento de la presión respecto a la presión atmosférica en el lado de la disolución salina, que se denomina presión osmótica.

La **ósmosis inversa (OI)** es el proceso opuesto consistente en aplicar una presión en el lado salino, logrando que el flujo de agua hacia éste sea cada vez más pequeño, hasta anularse cuando la presión ejercida iguale a la presión osmótica. Si se sigue aumentando la presión, el agua comienza a pasar del lado de la disolución salina hacia el lado del agua. Este flujo en sentido contrario es lo que se llama ósmosis inversa. Como se ha de superar la presión osmótica de la disolución inicial, nos encontramos ante un proceso a alta presión

(10-70 bares). Las membranas de ósmosis inversa carecen de poros en el sentido físico, y sólo atraviesan la membrana aquellas sustancias polares que son capaces de interaccionar con los grupos activos de la

cadena polimérica que la componen y que además son de un tamaño inferior a los intersticios de la estructura de la membrana. Las membranas de ósmosis inversa sí son capaces de retener sales dejando que sólo las atraviese el agua (Camarillo 2005).

La mayor aplicación de la ósmosis inversa se da en procesos que contienen solutos inorgánicos. El tamaño típico de las partículas que pueden separarse con este método va desde 0,0001  $\mu\text{m}$  hasta 0,001  $\mu\text{m}$  (1-10 Å) y con solutos de pesos moleculares mayores de 50 Da. Las principales aplicaciones de la ósmosis inversa están dentro del campo de la desalación de aguas subterráneas y marinas, la producción de agua ultrapura, la concentración de zumos, azúcares y leche, etc. (Camarillo 2005).

#### **2.2.8.2 Tipos de Membranas**

Las membranas pueden clasificarse en función de diferentes características

- **Por su naturaleza, en simples o compuestas.** Las membranas simples están formadas por un solo material, mientras que las compuestas o heterogéneas, tienen distintos materiales, normalmente distribuidos en forma de capas. Las membranas compuestas dan la posibilidad de variar a voluntad la composición, porosidad y espesor de la capa activa, controlando el flujo de permeado y el rechazo de sales (Camarillo 2005).
- **Por su estructura, en simétricas o asimétricas.** En las membranas simétricas el tamaño del poro no varía a través de la membrana, mientras que en las asimétricas existe un gradiente de tamaño de un

lado a otro de la membrana. Las membranas simétricas son las más utilizadas en microfiltración, ya que actúan como filtros y retienen las partículas dentro de su estructura interna. Estas membranas presentan altas permeabilidades y bajo rechazo de sales. Las membranas asimétricas se usan en el resto de procesos a presión y tienen la ventaja de que conjugan altas velocidades de filtración junto con una buena estabilidad mecánica. Tienen una fina y selectiva capa de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$  de espesor sobre una estructura porosa de 100-200  $\mu\text{m}$  de espesor, que actúa exclusivamente de soporte y tiene poco efecto en las características de la separación (Camarillo 2005).

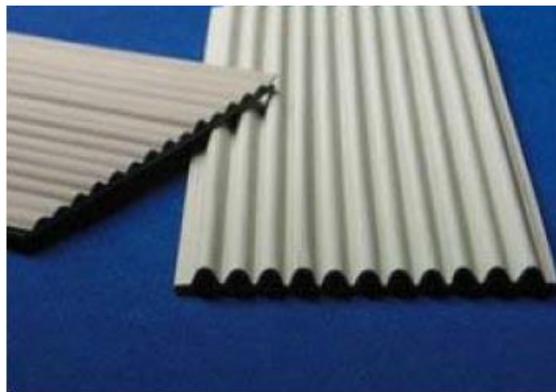
- **Por su carga superficial, en positivas o negativas, bipolares o neutras.** Se distinguen estos cuatro tipos según que la membrana tenga grupos terminales que le confieran carga positiva, negativa, ambas o ninguna (Camarillo 2005).
- **Por su composición química, en poliméricas o cerámicas.** Las membranas poliméricas son las más ampliamente usadas en todos los procesos de membrana. No obstante, no todos los polímeros son adecuados, aunque tengan selectividades adecuadas, puesto que pueden ser demasiado frágiles e inestables frente al pH y la temperatura. Por ello, se han desarrollado membranas compuestas que tienen una delgada capa de polímero sobre un soporte poroso. Las membranas poliméricas más usadas son las de acetato de celulosa y las poliamídicas. Las membranas cerámicas tienen alta resistencia física y química, a la temperatura, a los disolventes orgánicos y al cloro. Son fáciles de esterilizar y tienen gran resistencia a la corrosión, aunque son

mucho más caras que las poliméricas, tanto en equipos como en operación. Suelen estar fabricadas en óxido de aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) o en óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) (Camarillo 2005).

- **Por su forma, en planas, espirales, tubulares o de fibra hueca (figura 6).** Las membranas planas presentan una capa activa plana, mientras que las tubulares están formadas por un tubo, con la capa activa en el interior, por el que circula la disolución a tratar. El permeado sale radialmente hacia el exterior.

Las membranas espirales están basadas en las planas, pero se ensamblan enrolladas en un cartucho, de manera que el módulo resultante tiene una elevada densidad de empaquetamiento.

Las membranas de fibra hueca disponen en su exterior, interior o en ambos lados de una película muy densa (capa activa) soportada sobre una estructura porosa que tiene forma de tubo muy fino. Los módulos están formados por muchas de estas fibras.



(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig. 6.** Tipos de membranas de Acuerdo a su forma: (a) plano, (b) tubular, (c) espiral, (d) de fibras huecas

Fuente: (Camarillo 2005, 24)

### 2.2.8.3 Tipos de Flujo

Los procesos de membrana en los que la fuerza impulsora es la diferencia de presión pueden clasificarse en función del tipo de flujo en procesos de filtración en profundidad y procesos de flujo cruzado (figura 7).

#### **Filtración en profundidad (dead-end)**

En este tipo de procesos sólo hay una corriente de entrada y una de salida, quedándose las partículas retenidas en la membrana (figura 7 a).

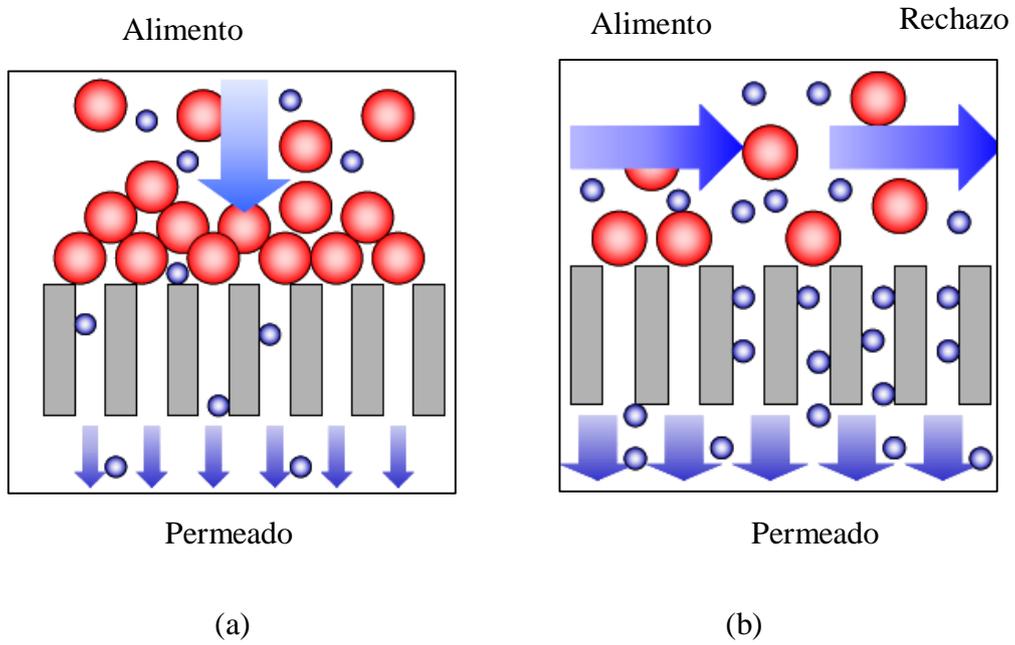
Requiere lavados cada cierto tiempo en contracorriente para eliminar las partículas atrapadas y recuperar las características de la membrana.

Este tipo de flujo es el más utilizado en microfiltración (Camarillo 2005).

#### **Flujo cruzado (cross-flow)**

A partir de una corriente de entrada hay dos corrientes de salida, el permeado (moléculas que atraviesan la membrana) y el rechazo (moléculas que no la atraviesan). Este tipo de flujo disminuye el efecto

de la polarización por concentración y es el más utilizado en ultrafiltración y en ósmosis inversa (Camarillo 2005).



**Fig. 7.** Tipos de flujo: a) Filtración en profundidad, b) Flujo cruzado.  
Fuente: (Camarillo 2005, 14)

## **2.2.9. Legislación peruana en Recursos Hídricos**

A continuación se citan las leyes más importantes y su reglamento en cuanto a recursos hídricos en el Perú

### **2.2.9.1 Marco General**

A partir del año 1990 con la promulgación del código del medio ambiente y el impulso de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre medio ambiente y desarrollo, celebrada en Brasil en 1992 se produce el desarrollo sistemático del derecho ambiental con énfasis en la promoción del desarrollo sostenible. Desde entonces el derecho ambiental ha sido incorporado como una disciplina jurídica en el ámbito académico, profesional y como un elemento a ser considerado en el desarrollo de las entidades del estado, donde se han creado nuevos organismos enfocados específicamente en materia ambiental, este es el caso del Ministerio del Ambiente, el Servicio Nacional de Áreas Naturales Protegidas por el estado, el Organismo de Evaluación Ambiental y la Autoridad Nacional del Agua. El surgimiento de estas entidades ha ido a la par del desarrollo en los ámbitos legal y político en torno a los recursos naturales, evaluación de impacto ambiental y gestión pública ambiental, proceso que se consolida políticamente con la aprobación de la política nacional del ambiente (Manual de legislación ambiental).

### **2.2.9.2 Institucionalidad Ambiental en el Perú**

Es a partir de la creación del Ministerio del Ambiente - MINAM, en mayo del 2008, que se reestructuró el marco institucional ambiental en el Perú, el mismo que durante años se había caracterizado por tener un

esquema sectorizado, una regulación normativa dispersa y abundante, y competencias superpuestas de las entidades estatales. Con el marco legal vigente, el organismo del sector ambiental es el MINAM. El sistema funcional del sector ambiental es el Sistema Nacional de Gestión Ambiental, el mismo que integra al Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, al Sistema Nacional de Información Ambiental, al Sistema Nacional de Áreas Naturales Protegidas por el estado, al Sistema Nacional de Gestión de los Recursos Hídricos y aunque no señalado expresamente al Sistema de Evaluación y Fiscalización Ambiental; así como la gestión de los recursos naturales, de la biodiversidad, entre otras materias temáticas.

### **2.2.9.3 Legislación Ambiental por Sectores**

En la legislación ambiental por sectores se recoge sistemáticamente el marco legal en materia ambiental aplicable a los principales sectores productivos del país., dividiéndose en siete capítulos, los cuales corresponden a: (I) Minero; (II) Hidrocarburos; (III) Electricidad; (IV) Industrial; (V) Pesquero; (VI) Transporte; y, (VII) Turismo. La identificación de los rubros mencionados anteriormente obedece a que cada uno de ellos representa aportes importantes para el PBI del país. En ese sentido, dado que todas estas actividades representan un gran potencial de crecimiento económico, un manejo ambientalmente inadecuado e insostenible de estas, puede desencadenar numerosas consecuencias negativas para nuestra sociedad, desde la merma de nuestra biodiversidad hasta la generación de conflictos socio ambientales.

#### **2.2.9.4 Ley de Recursos Hídricos**

Con la aprobación de la nueva ley de recursos hídricos (LRH), ley 29338 del año 2009, se inaugura un nuevo marco político, normativo e institucional respecto de este estratégico recurso natural, así como de los bienes naturales y artificiales asociados a su uso y aprovechamiento, en sus diferentes acepciones, dentro de la cual se describen los aspectos más importantes del nuevo marco contemplado en la ley, así como aquellos puntos específicos que su reciente reglamentación ha desarrollado.

Anteriormente, la legislación peruana tenía un conjunto de instrumentos normativos aprobados en torno al decreto ley 17752, ley general de aguas del Perú de 1969. A partir de esta norma, y durante casi cuatro décadas, se han dictado diversos reglamentos y disposiciones legales orientados a regular la institucionalidad de la gestión de los recursos hídricos, así como los dos principales objetivos de su manejo, como son la conservación o aprovechamiento sostenible de las aguas y la preservación de su calidad. En la anterior normatividad, quedaban claros los dos aspectos respecto de la gestión hídrica: por un lado el de cantidad y disposición, en manos del sector agricultura, y por otro, el de calidad, en manos del de salud.

Con los cambios realizados en la nueva LRH, se han insertado modelos de gestión y características novedosas en las instituciones públicas competentes. Aun cuando la cuestión hídrica se encuentra todavía bajo el sector agricultura, ha cambiado el marco de organización de los

usuarios de agua, así como las modalidades para promover un uso adecuado del recurso. Como consecuencia, tenemos que la puesta en marcha del marco normativo e institucional supone un nuevo reto, así como la gestión desde y con las nuevas herramientas y entidades incorporadas. Es así que en enero del 2010 se aprobó el reglamento de la ley 29338.

Recientemente el gobierno peruano a través del D.S-013-2015-MINAGRI aprueba el Plan Nacional de Recursos Hídricos, un paso importante en la construcción de la Gestión Integral de Recursos Hídricos (GIRH) que refleja los nuevos instrumentos de planificación de la gestión del agua, que emanan de la Ley N° 29338, Ley de recursos hídricos y su reglamento aprobado por Decreto Supremo N° 001-2010-AG, garantizando el abastecimiento del agua a toda la población del país, permitiendo lograr la seguridad alimentaria y nutricional con un desenvolvimiento agrario más tecnificado y eficiente, que impulsará la actividad de los sectores económicos industriales, mineros, pesqueros y demás relacionadas con el agua.

#### **2.2.9.5 Límites máximos Permisibles Para la descarga de Efluentes**

##### **Líquidos de actividades Minero- Metalúrgicas (Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM)**

De conformidad con lo dispuesto en el numeral 8 del artículo 118° de la Constitución Política del Perú, y el numeral 3 del artículo 11° de la ley N° 29158, Ley Orgánica del Poder Ejecutivo se decreta diez artículos, tres disposiciones complementarias finales, una disposición

complementaria transitoria y una disposición complementaria derogatoria.

**Tabla 4.** Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades Minero- Metalúrgicas (Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM).

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite en cualquier momento</b>	<b>Límite para el promedio anual</b>
pH	mg/L	6- 9	6- 9
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y Grasas	mg/L	20	16
Cianuro Total	mg/L	1	0,8
Arsénico Total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio Total	mg/L	0,05	0,04
Cromo Hexavalente	mg/L	0,1	0,08
Cobre Total	mg/L	0,5	0,4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1,6
Plomo Total	mg/L	0,2	0,16
Mercurio Total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc Total	mg/L	1,5	1,2

Fuente: Normas legales El Peruano 21 de agosto del 2010.

## **CAPITULO III**

### **DISEÑO DE CONTRASTACIÓN DE LA HIPOTESIS**

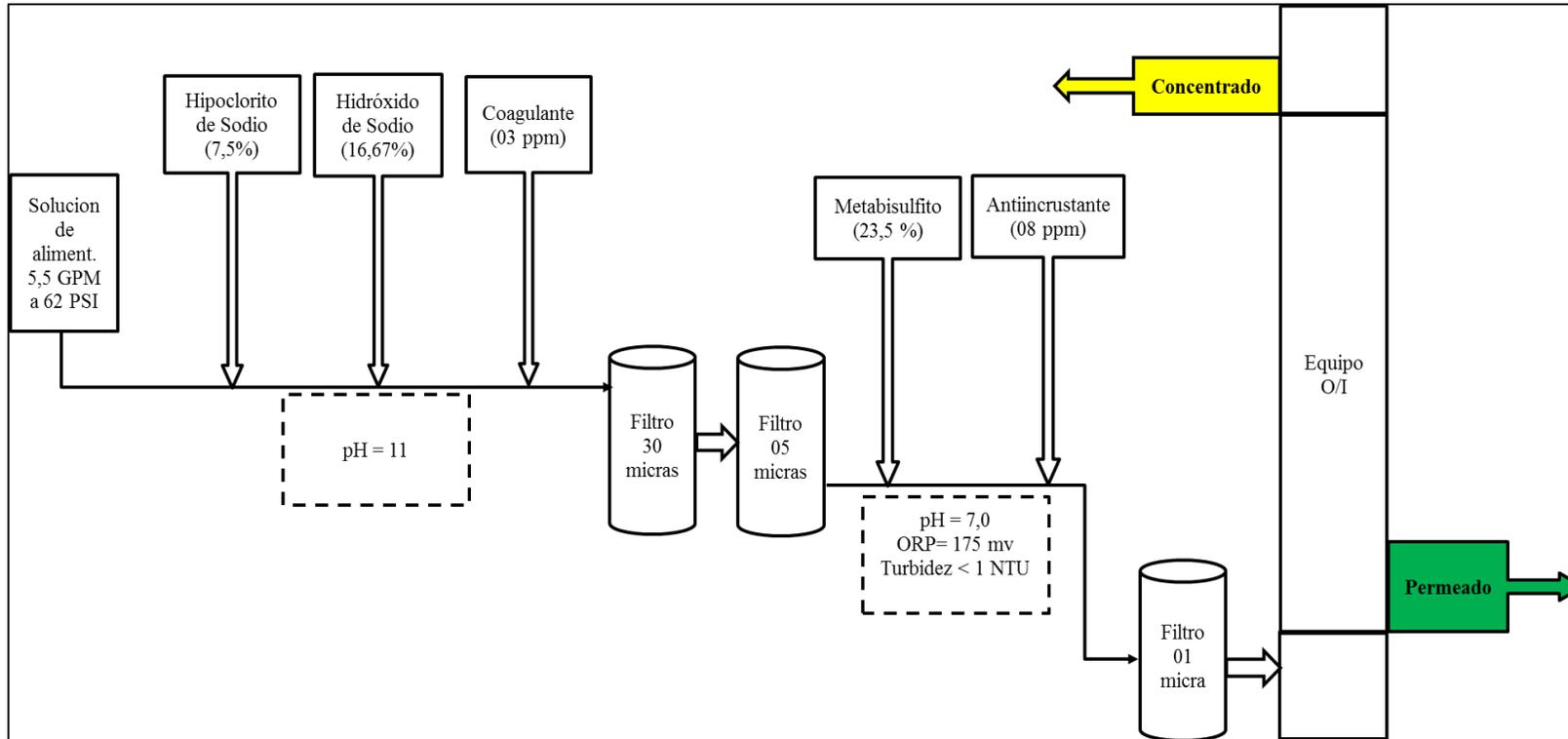
#### **3.1 Materiales**

Los materiales utilizados para la presente investigación constan de lo siguiente:

- Equipo de ósmosis inversa para prueba piloto
- Filtro de 30 micras como parte del pretratamiento
- Filtro de 05 micras como parte del pretratamiento
- Filtro de 01 micra como parte del pretratamiento
- Hipoclorito de sodio
- Hidróxido de sodio
- Coagulante
- Metabisulfito
- Antiincrustante

#### **3.2 Metodología**

El método utilizado es una prueba piloto de filtración con ósmosis inversa a las solución barren de la planta de procesos, la cual fue previamente tratada por el proceso de oxidación química con peróxido de hidrógeno. En lo que respecta a los análisis de los elemento se utilizó el método ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente)



**Fig. 8.** Diagrama de instalación experimental de la prueba piloto de ósmosis inversa

### **3.2.1 Procedimiento experimental**

Las pruebas de ósmosis inversa, se realizaron con un sistema el cual consta de dos partes:

- Pre-tratamiento: dosificación de químicos y pre-filtración.
- Tratamiento en el equipo de ósmosis inversa: filtro pulidor y membranas de ósmosis inversa.

### **3.2.2 Pre-tratamiento: dosificación de reactivos y pre-filtración**

- Se instaló la estación de dosificación de reactivos químicos, la cual forma parte del pre-tratamiento de la solución efluente, antes de ingresarla al equipo de ósmosis inversa, para acondicionarla adecuadamente.
- Para el acondicionamiento de la solución efluente, se preparan soluciones de reactivos químicos, que se inyectaron a dicha solución, antes de ingresarla al equipo de ósmosis inversa.

La inyección de estos químicos obedece a un diseño realizado con el objetivo de acondicionar la solución de manera que permita mantener una operación del equipo de ósmosis inversa estable. Cada reactivo químico, tiene un objetivo específico, a una concentración determinada, lo cual se detalla a continuación:

- hipoclorito de Sodio – concentración = 7,5%. Este reactivo tiene la finalidad de realizar una oxidación, de algunos metales aparentemente elevados y algunas otras especies químicas cuyas concentraciones desconocidas, podrían afectar la estabilidad de las pruebas.

- soda cáustica – concentración 16,67%. En este punto, la adición de soda cáustica, tiene el objetivo de subir el pH a 11,0, para optimizar la oxidación producida en el paso anterior.
- coagulante – concentración 03 ppm, cuyo objetivo es reducir la turbidez, pues de pasar al equipo de ósmosis inversa, produciría un ensuciamiento no recuperable, por alta carga de sólidos, saturándose y alterando la calidad del agua tratada a obtener.
- anti incrustante – concentración 8 ppm. El anti incrustante, inhibe la incrustación de carbonatos en la superficie de la membrana, de lo contrario, la eficiencia de producción de agua tratada disminuiría en el tiempo.
- metabisulfito concentración 23,4%. La adición de este químico es de gran importancia, pues debido a que al inicio se inyecta hipoclorito de sodio, el cual es un oxidante, el metabisulfito se encargará de neutralizar el cloro residual que hubiera en la solución efluente, antes de ingresar al equipo de ósmosis inversa, pues los agentes oxidantes causan daños irreversibles en las membranas de ósmosis inversa, dejándolas inservibles, es decir valor de cloro a la salida debe ser de 0,00 ppm.

Además, como parte del pre-tratamiento, se tiene una filtración previa al ingreso de la solución al equipo de ósmosis inversa:

- filtro de sedimentos de 30 micras: ubicado después de la dosificación de coagulante, como primera barrera de contención, permitiendo la retención de la mayor carga de sólidos y turbidez.

- Filtro de sedimentos de 05 micras, ubicado después del filtro de 30 micras, como soporte de contención al primer filtro.

Tanto el filtro de sedimentos de 30 micras, como el de 05 micras, son reemplazables y la frecuencia de cambio, es indicada por una diferencia de presión:  $\Delta P = 10$  psi.

Se realizan las pruebas de inyección de químicos, a la solución efluente, de forma tal que se afinen parámetros, cuyos valores de alta importancia, mantendrán estable la operación del sistema de ósmosis inversa. Dichos parámetros son los siguientes:

- después de la inyección de soda cáustica: pH = 11,0
- turbidez de la solución antes de ingresar al equipo de ósmosis inversa, a la salida del filtro de 05 micras: turbidez < 1,0 NTU.
- pH de la solución antes de ingresar al equipo de ósmosis Inversa: pH = 7,0
- concentración de cloro en la solución antes de ingresar al equipo de ósmosis inversa: cloro = 0,00 ppm.

Realizado todos los ajustes necesarios en el pre-tratamiento, procedemos a ingresar la solución efluente al sistema de ósmosis inversa.

### **3.2.3 Tratamiento en el equipo de ósmosis inversa: filtro pulidor y membranas de ósmosis inversa**

Después de verificar que los parámetros de mayor importancia, son los adecuados, la solución efluente acondicionado se ingresa al equipo de ósmosis inversa.

Antes del ingreso de la solución efluente acondicionada previamente, esta pasa por un filtro pulidor de sedimentos de 01 micra, para realizar una filtración más fina, que asegure que la solución que se ingrese a las membranas tenga valores de turbidez muy bajos: Turbidez < 0,45 NTU. Este filtro de sedimentos, también es reemplazable.

Seguidamente, se ingresa la solución efluente acondicionada a las membranas, a valores de presión y de flujos, los cuales se detallan a continuación:

- flujo de alimentación de solución (solución efluente acondicionada): 5,5 GPM
- flujo de solución permeado (solución de Agua Tratada): 4,00 GPM
- flujo de solución concentrada (solución de agua de rechazo): 1,5 GPM
- porcentaje de recuperación de permeado en relación a la alimentación: 72,7%
- presión de alimentación de la solución al equipo de ósmosis Inversa: 290 psi.
- conductividad promedio del permeado: 30  $\mu$ S.

La duración de la prueba piloto se realizó durante 04 días consecutivos durante los cuales se sacaron muestras de soluciones, los cuáles fueron enviados al Laboratorio SGS para los análisis respectivos.

## **CAPITULO IV**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados se presentan en varias tablas en las que inicialmente se muestran todos los elementos presentes en la solución efluente de la planta de Procesos Metalúrgicos antes de ingresar a proceso alguno de tratamiento de aguas, luego se presenta los resultados después del tratamiento con Oxidación Química con peróxido de hidrógeno, y finalmente, los resultados después de la filtración con ósmosis inversa. En una columna de las tablas se presentan los parámetros y/o elementos que se pueden comparar con los LMP (DS. 010-2010 MINAM); sin embargo, en los anexos se presentan todos los elementos que se han analizado a través del Laboratorio SGS.

#### **4.1. Determinación de la concentración de cianuro y metales pesados en el agua de excesos de Procesos Metalúrgicos**

En la Tabla 5, se presentan los resultados del efluente de la Planta de Procesos, antes del proceso de Tratamiento de Agua, (conocido también como solución barren).

**Tabla 5.** Resultados de la concentración de cianuro y metales pesados en el agua de excesos de Procesos metalúrgicos

<b>Parámetros</b>	<b>Unidad</b>	<b>EBR (barren)</b>
<b>Parámetros de campo</b>		
Potencial de Hidrógeno.	pH	10,03
<b>Parámetros físico químicos</b>		
Aceites y Grasas	mg/L	<0,5
TSS	mg/L	<1
Cr 6	mg/L	<0,001
<b>Cianuros</b>		
Cianuro Total en Aguas	mg/L	66,947
<b>Metales Totales - ICP MASA</b>		
Arsénico Total	mg/L	8,05
Cadmio Total	mg/L	0,0012
Cobre Total	mg/L	23,296
Mercurio Total	mg/L	0,01298
Plomo Total	mg/L	<0,0004
Zinc Total	mg/L	10,624
<b>Metales Disueltos - ICP MASA</b>		
Hierro Disuelto	mg/L	0,128

En la tabla 5, se puede observar que en el efluente de la Planta de Procesos metalúrgicos, la solución contiene 66,947 mg/L de cianuro, 8,05 mg/L de arsénico, 23,296 mg/L de cobre y 0,01298 mg/L de mercurio, lo cuales exceden con creces los LMP establecidos por la normatividad ambiental vigente; por tanto, este efluente debe ser previamente tratado si se quiere disponer al medioambiente.

#### **4.2. Cuantificación de la concentración de cianuro y metales pesados después del circuito de tratamiento con Peróxido de Hidrógeno**

En la Tabla 6, se presentan los resultados del efluente de la Planta de Procesos, antes del proceso de tratamiento de agua; así como los resultados después del tratamiento con peróxido de hidrógeno y su comparación con los LMP (D.S. 010-2010-MINAM).

**Tabla 6.** Comparación de los resultados de la planta de Oxidación Química utilizando peróxido de hidrógeno con los LMP (D.S. 010-2010- MINAM).

Parámetros	Unidad	EBR (barren)	Salida Planta de Oxidación Química con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Límite en cualquier momento	Límite promedio anual
<b>Parámetros de campo</b>					
Potencial de Hidrógeno.	pH	10,03	8,98	6,0-9,0	6,0-9,0
<b>Parámetros físico químicos</b>					
Aceites y Grasas	mg/L	<0,5	<0,5	20	16
TSS	mg/L	<1	16	50	25
Cr 6	mg/L	<0,001	<0,001	0,1	0,08
<b>Cianuros</b>					
Cianuro Total en Aguas	mg/L	66,947	0,002	1	0,8
<b>Metales Totales-ICP MASA</b>					
Arsénico Total	mg/L	8,05	0,41	0,1	0,08
Cadmio Total	mg/L	0,0012	0,0009	0,05	0,04
Cobre Total	mg/L	23,296	0,925	0,5	0,4
Mercurio Total	mg/L	0,01298	0,01274	0,002	0,0016
Plomo Total	mg/L	<0,0004	<0,0004	0,2	0,16
Zinc Total	mg/L	10,624	0,358	1,5	1,2
<b>Metales Disueltos-ICP MASA</b>					
Hierro Disuelto	mg/L	0,128	0,004	2	1,6

En la Tabla 6, se puede observar que luego de la oxidación química con peróxido de hidrógeno se cumplen los LMP de todos los elementos, a excepción del arsénico, cobre y mercurio los cuales exceden dichos límites. En lo que respecta al cianuro total, se observa que mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno se obtuvo 0.002 mg/L, alcanzando holgadamente el LMP establecido que es de 0,08 como promedio anual. Si comparamos con los resultados obtenidos, mediante los mismos procesos, por Campos y De la Torre (2015), quienes obtienen resultados de 0,06 y 0,05 mg/L mediante la utilización del método INCO, se aprecia que con este método se está trabajando con un valor muy cercano al LMP establecido por la normatividad. Por su parte, Díaz y Condori (2007) proponen también el uso del proceso INCO, que

utiliza al dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en presencia de aire como oxidante. El uso de este método garantiza también la destrucción del cianuro libre y el Cianuro WAD a valores por debajo de los LMP; sin embargo, presenta un rango muy estricto en cuanto al pH de reacción, ya que si no se cumple con lo requerido (9,3 – 9,6), no se consiguen los valores establecidos en el LMP para el cianuro, este pequeño margen de operación lo coloca en desventaja con el método de oxidación con peróxido de hidrógeno.

Por su parte, Gaviria y Meza (2006) indican que desde el punto de vista ambiental es más conveniente el uso de peróxido de hidrógeno, ya que tiene la ventaja que todas las formas de cianuro incluyendo los hexacianoferratos pueden ser degradados y el exceso de peróxido que queda en la solución se descompone en agua y oxígeno a diferencia del hipoclorito de sodio, en el cual puede presentarse cloro libre residual y cloraminas, que son tóxicos para la vida acuática.

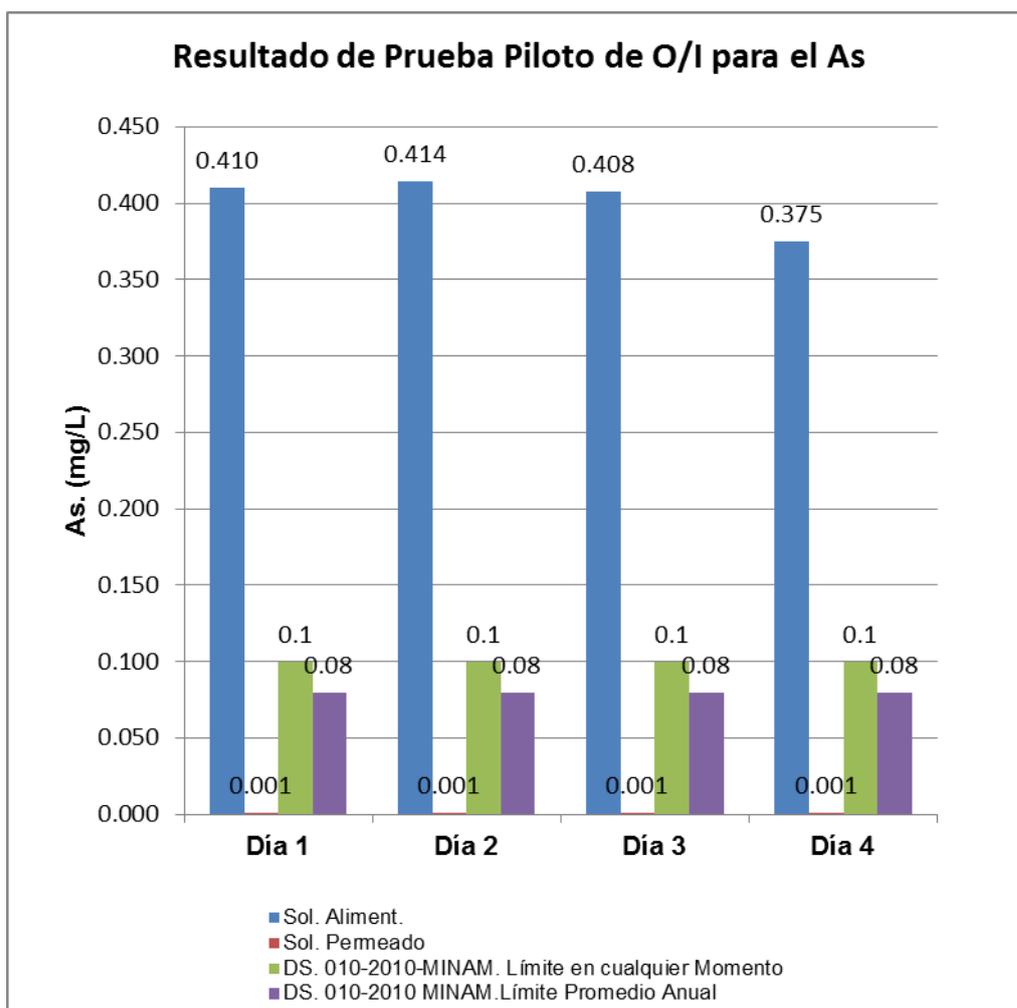
#### **4.3. Cuantificación de la concentración de cianuro y metales pesados luego de someter los efluentes al proceso de ósmosis inversa**

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla anterior, vemos que mediante el tratamiento del efluente por oxidación química con peróxido de hidrógeno, se excede el LMP para el caso del arsénico, cobre y mercurio, por lo que a esta solución proveniente de la planta de oxidación química con peróxido de hidrógeno se realizó la prueba piloto de filtración por ósmosis inversa durante cuatro días consecutivos, los cuales se presenta en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Comparación de los resultados de cianuro y metales pesados de la prueba piloto de ósmosis inversa con los LMP D.S. 010-2010-MINAM.

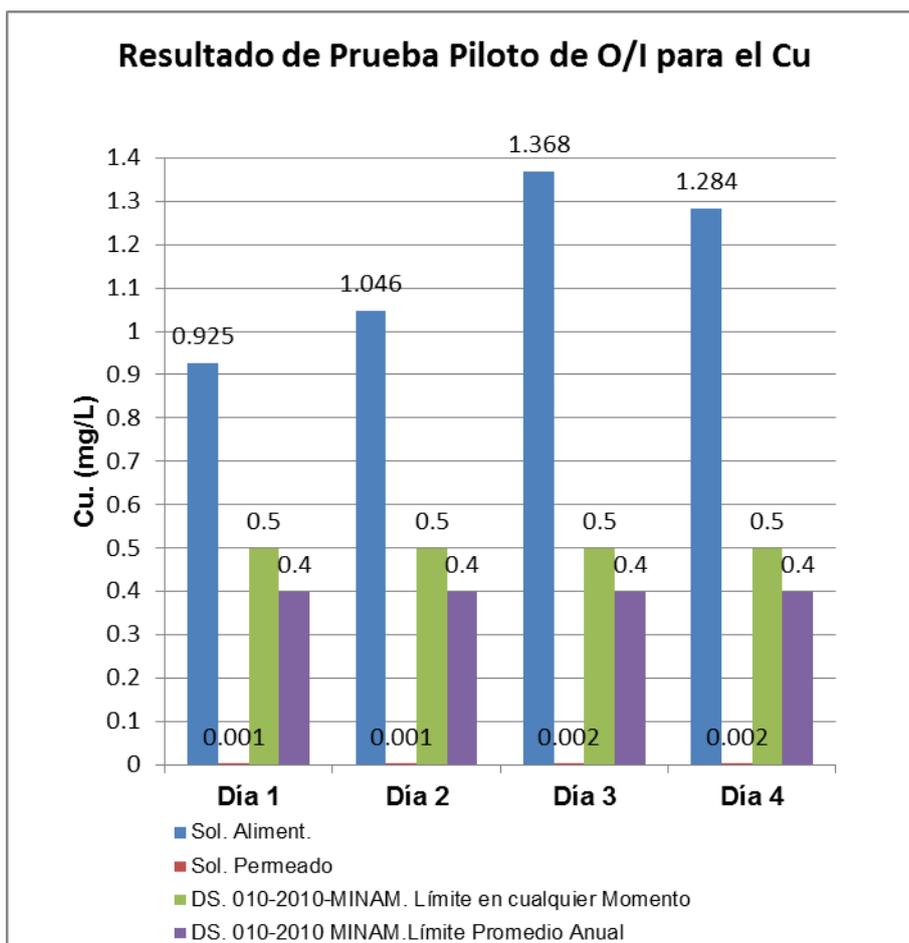
PARÁMETROS	UNIDAD	Día 1		Día 2		Día 3		Día 4		LMP (D.S. 010-2010 MINAM)					
		Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Límite en cualquier momento	Límite promedio anual			
<b>Parámetros de campo</b>															
Potencial de Hidrógeno.	pH	8.00	6,5	5,9	8.00	6,2	5,9	7,6	6,7	6,2	7,6	6,0	6,2	<b>6,0-9,0</b>	<b>6,0-9,0</b>
<b>Parámetros físico químicos</b>															
Aceites y Grasas	mg/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<b>20</b>	<b>16</b>
TSS	mg/L	6	<1	1	6	<1	1	3	<1	<1	3	<1	<1	<b>50</b>	<b>25</b>
Cr 6	mg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>
<b>Cianuros</b>															
Cianuro Total en Aguas	mg/L	0,002	<0,001	0,032	0,002	0,001	0,035	0,001	<0,001	0,033	0,002	<0,001	0,032	<b>1</b>	<b>0,8</b>
<b>Metales Totales - ICP MASA</b>															
Arsénico Total	mg/L	0,41	<0,001	1,417	0,414	0,001	1,151	0,408	<0,001	0,968	0,375	<0,001	1,021	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>
Cadmio Total	mg/L	0,0009	<0,0002	0,0022	0,0016	0,0002	0,0025	0,0019	<0,0002	0,0028	0,0017	<0,0002	0,0029	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>
Cobre Total	mg/L	0,925	<0,001	2,588	1,046	0,001	1,861	1,368	0,002	1,786	1,284	0,002	1,986	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>
Mercurio Total	mg/L	0,01274	<0,00004	0,04856	0,01	0,00004	0,04472	0,00476	<0,00004	0,02092	0,00524	<0,00004	0,02016	<b>0,002</b>	<b>0,0016</b>
Plomo Total	mg/L	<0,0004	<0,0004	0,0009	0,001	0,0004	0,0011	0,0025	0,0008	0,0015	0,002	<0,0004	0,0016	<b>0,2</b>	<b>0,16</b>
Zinc Total	mg/L	0,358	<0,001	0,872	0,659	0,001	0,951	2,412	0,006	3,206	2,417	0,006	3,416	<b>1,5</b>	<b>1,2</b>
<b>Metales Disueltos - ICP MASA</b>															
Hierro Disuelto	mg/L	0,004	<0,001	0,051	0,015	0,001	<0,001	0,01	<0,001	0,058	0,015	<0,001	0,051	<b>2</b>	<b>1,6</b>

La solución de alimentación para la prueba piloto de ósmosis inversa proviene de la planta de Oxidación Química con peróxido de hidrógeno, de los cuales, tres elementos exceden los LMP (Arsénico, cobre y mercurio); sin embargo, una vez que la solución pasa por la ósmosis inversa (sol. de permeado) se observó que todos los elementos están muy por debajo de los LMP establecidos por la normatividad.



**Fig. 9.** Resultados de la prueba piloto de O/I con los LMP. DS. 010-2010-MINAM para el arsénico (As).

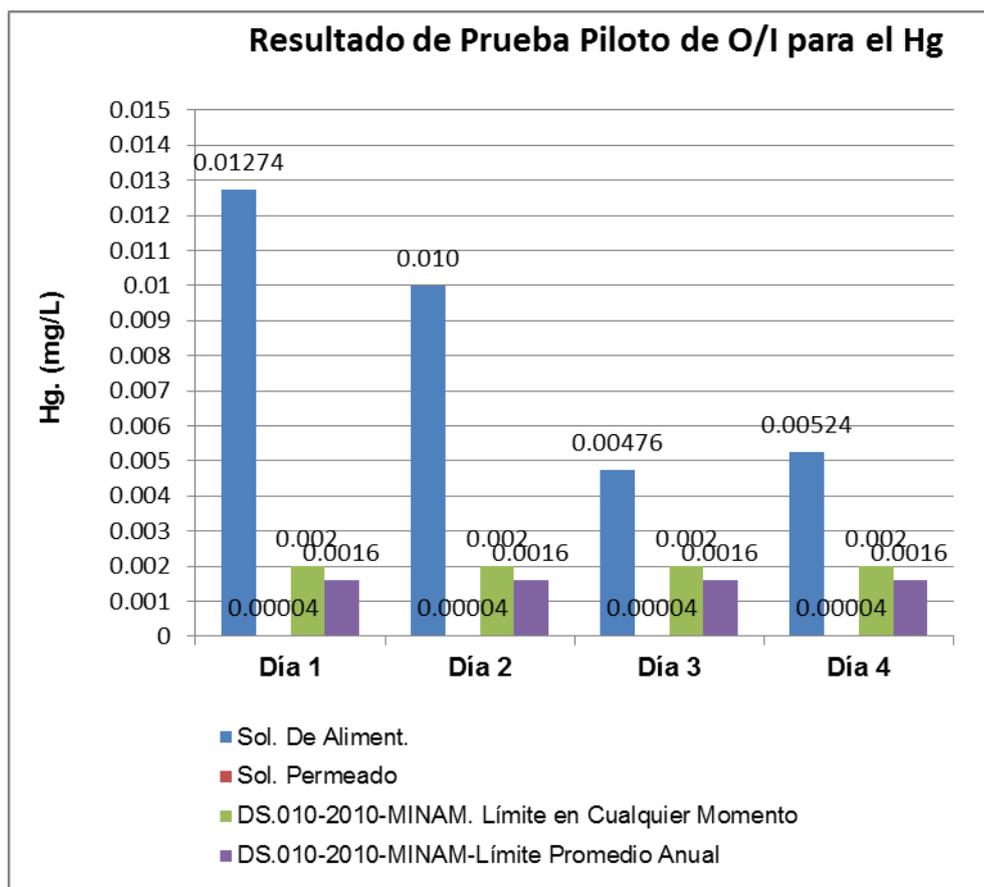
De la Fig. 9, se puede deducir que para el arsénico, con la aplicación de la ósmosis inversa, teniendo en consideración que previamente, la solución es tratada por oxidación química con peróxido de hidrógeno, los resultados muestran que la solución tratada está cien veces por debajo del LMP (límite en cualquier momento). Por su parte, Rojas (2009), investigó el uso del sulfato ferroso y el peróxido de hidrógeno en dos etapas en la que también precipita arsénico en la forma de arseniato de hierro, complementando el tratamiento con columnas de carbón de lecho fluidizado. Con este tratamiento también cumplen los LMP sin embargo, genera lodos de metales precipitados que hacen difícil su disposición final.



**Fig. 10.** Resultados de la prueba piloto con O/I y los LMP. DS. 010-2010-MINAM para el cobre (Cu).

### Discusión

Para el caso del cobre vemos que con la aplicación de la ósmosis inversa luego que la solución es tratada por oxidación química con peróxido de hidrógeno, la solución tratada está doscientas y quinientas veces por debajo del LMP (límite en cualquier momento) establecido por la normatividad vigente para este elemento; si bien es ciertos, muchos experimentos demuestran altos niveles de eficiencia en la remoción de este metal; sin embargo, se tienen el mismo inconveniente que para el caso del arsénico que genera muchos lodos que hacen complicada su disposición final.



**Fig. 11.** Resultados de la prueba piloto con O/I y los LMP. DS. 010-2010-MINAM para el mercurio (Hg).

Para el caso del mercurio vemos que con la aplicación de la ósmosis inversa luego que la solución es tratada por oxidación química con peróxido de hidrógeno, la solución tratada está cincuenta veces por debajo del LMP (límite en cualquier momento). Los métodos de oxidación - precipitación, ya sea de paso único o combinados, muestran ser menos efectivos que la ósmosis inversa

#### 4.4. Validación de un método combinado en el tratamiento de efluentes metalúrgicos

De la tabla 7 y las gráficas 9, 10 y 11 vemos que mediante la combinación de los métodos de oxidación química y filtración por ósmosis inversa se obtiene un efluente que cumple con la normatividad vigente (DS. 010-2010-MINAM), por tanto se valida y se recomienda la utilización de los métodos combinados para el tratamiento de efluentes de Minera Coimolache

#### 4.5. Eficiencia de los métodos combinados en la remoción de cianuro, arsénico, cobre y mercurio

Se ha medido la eficiencia de remoción de los elementos cianuro, arsénico, cobre y mercurio, comparando la cantidad de estos en el efluente de planta (antes de proceso alguno de tratamiento) y luego de la combinación de los dos métodos de tratamiento.

**Tabla 8.** Eficiencia de la remoción de cianuro empleando los 02 métodos combinados:

Oxidación Química con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O/I

Fecha de Prueba Piloto	Efluente de planta (EBR-Barren)	Sol. Permeado (O/l)	% de Eficiencia de remoción
Día 1		0,001	
Día 2	66,947	0,001	
Día 3		0,001	
Día 4		0,001	
<b>Promedio</b>	<b>66,947</b>	<b>0,001</b>	<b>100,00</b>

**Tabla 9.** Eficiencia de la remoción de arsénico total empleando los 02 métodos combinados: Oxidación Química con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O/I

Fecha de Prueba Piloto	Efluente de planta (EBR-Barren)	Sol. Permeado (O/l)	% de Eficiencia de remoción
Día 1		0,001	
Día 2	8,05	0,001	
Día 3		0,001	
Día 4		0,001	
<b>Promedio</b>	<b>8,05</b>	<b>0,001</b>	<b>99,99</b>

**Tabla 10.** Eficiencia de la remoción de cobre total empleando los 02 métodos combinados: Oxidación Química con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O/I

Fecha de Prueba Piloto	Efluente de planta (EBR-Barren)	Sol. Permeado (O/l)	% de Eficiencia de remoción
Día 1		0,001	
Día 2	23,296	0,001	
Día 3		0,002	
Día 4		0,002	
<b>Promedio</b>	<b>23,296</b>	<b>0,0015</b>	<b>99,99</b>

**Tabla 11.** Eficiencia de la remoción de mercurio total empleando los 02 métodos combinados: Oxidación Química con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O/I

Fecha de Prueba Piloto	Efluente de planta (EBR-Barren)	Sol. Permeado (O/l)	% de Eficiencia de remoción
Día 1		0,00004	
Día 2		0,00004	
Día 3	0,01298	0,00004	
Día 4		0,00004	
<b>Promedio</b>	<b>0,01298</b>	<b>0,00004</b>	<b>99,69</b>

### Discusión

La eficiencia de remoción de metales del efluente de la planta de procesos, tanto para el cianuro, arsénico, cobre y mercurio luego de la aplicación de la oxidación química con peróxido de hidrógeno, seguida de filtración con ósmosis inversa tienen una eficiencia de remoción casi del 100%. Por su parte, Álvarez (2005) investigó la utilización de sistemas pasivos para degradar cianuro y metales pesados, llegando a una eficacia del 80% en la degradación de cianuro acomplejado con metales (cianuro WAD) y una eficacia del 98,1% en la remoción del cobre. Arévalo (2011) por su parte concluye que mediante la oxidación con peróxido de hidrógeno se puede reducir la concentración de efluentes cianurados hasta en un 75%. En tanto, De La Cruz *et al.* (2013), indican que mediante la utilización de una sal de hierro y cal alcanzan niveles de remoción de contaminantes de 97,50 % para el cianuro libre y de 98,38 % para Cu<sup>+2</sup>. Por su parte, Sánchez (2014) propone métodos de separación a través de membranas, tales como la ósmosis inversa, que dejan pasar el agua y retienen del 90 al 99% de todos los minerales disueltos, del 95 al 99% de la mayoría de los elementos orgánicos, y el 100% de las materias coloidales más finas. Por tanto, la combinación de los métodos de oxidación química con peróxido de hidrógeno y filtración con ósmosis inversa, demuestra una alta eficiencia de remoción casi del 100% tanto para cianuro y metales pesados, comparado con los métodos de oxidación - precipitación, ya sea de paso único o combinados.

## **CAPITULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **5.1 CONCLUSIONES**

- La eficiencia de tratamiento de los efluentes de la planta de Procesos Metalúrgicos de Cia. Minera Coimolache S. A., mediante la combinación de los métodos: oxidación química con peróxido de hidrógeno y ósmosis inversa son del 100% en la remoción del Cianuro y aproximadamente del 99,9% para la mayoría de metales pesados
- Al determinar la concentración de cianuro y metales pesados en el agua de excesos de la Planta de Procesos Metalúrgicos vemos que exceden con creces los LMP establecidos por la normatividad ambiental vigente.
- Al evaluar la concentración de cianuro y metales pesados después del circuito de tratamiento con peróxido de hidrógeno y comparando con los LMP DS. 010-2010-MINAM excede los LMP para los metales pesados: arsénico, cobre y mercurio
- Al evaluar la concentración de cianuro y metales pesados después de la Prueba Piloto con ósmosis inversa y comparando con los LMP DS. 010-2010-MINAM, todos los elementos analizados están muy por debajo del límite establecido.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda que el agua de excesos de la Planta de Procesos Metalúrgicos de Cia. Minera Coimolache S.A. debe ser tratada previamente si se quiere disponer al medioambiente debido a que excede los LMP establecidos por la normatividad ambiental vigente.
- La combinación de los métodos de tratamiento: Oxidación Química con peróxido de hidrógeno y luego filtración con ósmosis inversa, nos permiten obtener un efluente que cumple con todos los LMP exigidos por la normatividad vigente (DS. 010-2010-MINAM) por tanto se valida y se recomienda a las empresas mineras auríferas la implementación de la ósmosis inversa como método combinado, eficiente y de fácil operación, para cumplir con todos los parámetros exigidos por la normatividad vigente.
- Se recomienda realizar una evaluación económica, para determinar el costo-beneficio de la implementación del método combinado de oxidación química con peróxido de hidrógeno y filtración con ósmosis inversa en el tratamiento de los efluentes de Cía. Minera Coimolache S.A.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Álvarez G. Rodrigo. 2005. Aplicación de Sistemas Pasivos Para el Tratamiento de Soluciones Residuales de Procesos de Cianuración En Minería de Oro. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. España.

Arévalo, Christian. 2011. Control de efluentes Cianurados mediante la oxidación con Peróxido de Hidrogeno en un laboratorio de análisis de minerales: Tesis Ing. Química. Lima – Perú.

Bonan, A; Teixeira, LA; Kohler, HM. 1994. Kinetics Of The Oxidation Of Free And Copper Cyanides In Aqueous Solutions With Hydrogen Peroxide. In: JP. Hager. (Org.). Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. 1 ed. Warrendale, Pennsylvania, USA. v. 1, p. 357-368.

Botz, MM. 2001. Overview of Cyanide Treatment Methods: Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, s.e. p. 28-30.

Broderius, SJ. 1970. Determination of Molecular Hydrocyanic Acid in Water and Studies of the Chemistry and Toxicity to Fish of the Nickelo-cyanide complex. M.S. Thesis. Orgeon State University, Corvallis. 93 p.

Camarillo R. 2005. Separación Selectiva de Metales Pesados en Efluentes Industriales mediante tecnología PSU: Tesis Para Optar el Grado de Doctor en Ing. Química. Universidad de Catilla La Mancha. España

Campos C. y De la Torre E. 2015. Estudio de la Detoxificación de Efluentes Cianurados por Oxidación con Dióxido de Azufre, Aire y Catalizadores de Cobre. Revista Politecnica. Vol. 34 N° 2. Escuela Politécnica Nacional. Quito Ecuador.

Cardona G. Edwin. 2015. Microorganismos Potenciales degradadores de Cianuro en residuos de minería de oro. Tesis para Optar el título de Magister en Medio Ambiente y Desarrollo. Universidad Nacional de Colombia. Medellin. Colombia

Castillo V. Hugo. 2013. Diseño de una Planta de Tratamiento de Efluentes Cianurados por oxidación del ion cianuro con aire y carbon activado modificado con Cobre y Plata. Tesis para obtener el título de Ing. Químico. Quito. Ecuador

Cotton, FA; Wilkinson G. 1972. Advanced inorganic chemistry: A comprehensive text. New York: Interscience publishers, p.367-402.

Colmenares Wagner. 2007. Efecto del pH y la Concentración de Sulfato de Cobre sobre la degradación del cianuro de sodio en solución acuosa utilizando el Proceso SO<sub>2</sub>/Aire

De La Cruz Aylin Et al. 2013. Tratamiento de Residuales Cianurados Generados en el Procesamiento de Menas Auríferas Empleando una sal de Hierro. V Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. La Habana. Cuba

Deloya Martínez Alma. 2011. Tratamiento de desechos del cianuro por biorremediación. Máster en ingeniería ambiental, Centro de Investigación en Protección Ambiental, Tecnológico de Costa Rica.

Díaz D. y Condori I. 2007. Proceso de detoxificación de soluciones cianuradas usando el método INCO en efluentes mineros: Tesis Ing. Quim. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú.

Fernandez, B.2007. Desarrollo de un nuevo método Para la eliminación de cianuro de Aguas Residuales de Mina: Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, España, 201 p.

García, O. 2002. Aplicación de la ósmosis inversa y la nanofiltración en el acondicionamiento de aguas Para Calderas. Tesis Doctoral Universidad de Oviedo España.

Garrison, RL; Mauk, CE; Prengle, HW. 1973. Advanced Ozone-Oxidation System for Complexed Cyanides: First International Symposium on Ozone. Waterbury, Connecticut, USA. p. 551-577.

Gaviria, A. y Meza L. 2006. 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. Medellín. Colombia

Gómez Patricia. 2012. Degradación de Cianuros Mediante Oxidación Química en Efluentes Industriales. Master en Química y Desarrollo Sostenible. Universidad de Oviedo. España

Guevara Alicia et al. 2008. Uso de la Rizofiltración Para el Tratamiento de Efluentes Líquidos de Cianuración que contienen Cromo Cobre y Cadmio. Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET) Cartagena. Colombia.

Habashi, F. 1987. One Hundred Years of Cyanidation. S.L, s.e. Bulletin, 80. p. 108-114,

Heltz, G.R, Zepp, R.G. and Crosby, D.G. 1994. Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, LA.

Hruschka, F; 1998. Manejo Ambiental en la Pequeña Minería: Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación. Bolivia, s.e.

ICME (Internacional Council on Mining and the Environment). 2001. El manejo del cianuro en la extracción del oro. Ottawa- Ontario. 36 p

Inga Elfri

La Rosa E y Vargas Martín. 2014. Laboratorio Químico Blogspot. Como es Usado el Cianuro en la minería.

- Logsdon, MJ; Hagelstein K. and Mudder TI. 1999 The Management of Cyanide in Gold Extraction. Ottawa, Ontario Canada, s.e.
- Marfisi Shirley y Carrizales Víctor. 2003. Estudio sobre la remoción de cianuros en efluentes de ° petroleras. Universidad de Oriente, Venezuela. Vol. 16.
- Marsden, J. and House, I. 1992. The chemistry of gold extraction. England. Ed. Ellis Horwood. 567p
- Meyers, P. R., Gokool, P., Rawlings, D. E., & Woods, D. R. (1991). An efficient cyanide-degrading *Bacillus pumilus* strain. *Journal of general microbiology*, 137(6), 1397-1400.
- MINAM-ANA (Ministerio del Ambiente - Autoridad Nacional del Agua). 2011. Protocolo de Monitoreo de la calidad de los Recursos Hídricos. Lima. Perú, S.e.
- La Minería y el Cianuro. 2012. Facultad de Ingeniería, Carrera de Ingeniería de Minas Universidad Nacional de Jujuy. Argentina
- Mulder M. 1997. Basic Principles of membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London
- Nava, F. Soto H and Jara, J.1993 Oxidation-Precipitation Method to Treat Cyanide Effluents, In: J.B. Hiskey and G.W. Warren (Eds.). *Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Innovation*, Proc. Milton E. Wadsworth International Symp. SME, Littleton, CO. p. 1199-1212.
- Nugent, AJ. 1997. Hydrogen Peroxide and Efflux Processes for cyanide destruction, in short course notes on Management of Cyanide in mining: Australian Centre for Mining Environmental Research. Kenmore Queensland, s.e.
- Padilla F, Vargas C. y Colpas F. 2004. Degradación de Cianuro en aguas residuales provenientes de la actividad minera del Municipio de San Martín de Loba (Sur de Bolívar), empleando métodos de Oxidación química. Grupo de Carboquímica,

programa de Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Cartagena. Colombia.

Rojas L. 2009. Degradación de cianuro en Consorcio Minero Horizonte. Postgrado en Minería y Medio Ambiente. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima. Perú

Resnick J. D., Moore W. & Ettinger M. 1958. Behavior of Cyanates in Polluted Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 50-71. January.

Sánchez Javier. 2014. Eliminación de Metales Pesados de Efluentes líquidos Por Adsorción en Materiales Naturales Residuales de bajo Coste (Acuículas de Pino). Tesis Doctoral Universidad de Murcia. España

Schmidt, JW; Simovic, L. and Shannon, E. 1981. Development Studies for Suitable Technologies for the Removal of Cyanide and Heavy Metals from Gold Milling Effluents. Purdue University, Lafayette, Indiana, USA. p. 831–849.

Scott K. y Hughes R. 1996. *Industrial Membrane Separation Technology*. Blackie Academic & Professional: London, 305p

Scott. J. 1997. State of The Art Processes for the Treatment of Gold Mill Effluents. Industrial Program Branch. Environment. Ottawa. Canada

Silvestre M. María. 2015. Detoxificación de Aguas Residuales Provenientes de Plantas Metalúrgicas. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España

Smith A. y Mudder T. 1991. *The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. London, England.

Tejada, C.; Villabona, Á., & Ruiz, V. (2012). Biomasa Residual para Remoción de Mercurio y Cadmio. *Revista Ingenium*, 6(14), 11-21. Universidad Santiago de Cali  
SNMPE (Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía). 2012. Impacto Económico de la Minería en el Perú. 1. ed. 75p.

Vargas, Juan. 1990. Metalurgia del Oro y la Plata. Lima. Perú. Ed. San Marcos.2.ed. 292p.

Venkatadri, R. and Peters, R.W.1993 Chemical Oxidation Technologies; Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide- Assisted Photocatalysis, Haz. Waste Haz. Mat. 10. P. 107-149

Wang L. y Song L. 1999. Flux Decline in Microfiltration and Ultrafiltration: Experimental verification of fouling dynamics. Journal of membrane science. 160: 41-50pp

Watanabe, A., Yano, K., Ikebukuro, K., & Karube, I. (1998). Cloning and expression of a gene encoding cyanidase from *Pseudomonas stutzeri* AK61. Applied microbiology and biotechnology, 50 (1), 93-97.

Young, C.A. & Jordan, T.S. 2000. Cyanide remediation; current and past technologies. Proceedings of the 10th annual Conference on Hazardous Waste Research, p. 104-129.

Young, CA; Cashin, SP. and Diebold, FE. 1995 A Photolysis for cyanide and nitrate remediation of water. In: M. Misra, Separation processes: heavy metals, ion and minerals, TMS, Warrendale. Pennsylvania. USA, s.e. p. 61-80.

Zeman L. y Zydney A. 1996. Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications. Marcel Dekker. New York. 603p

<http://www.legislacionambientalspda.org.pe/>

Normas Legales El Peruano. 2010

# **ANEXOS**

## ANEXO 1.

**Tabla 12.** Resultados de calidad de efluente de la Planta de Tratamiento con peróxido de hidrógeno

### a) Parámetros Fisicoquímicos y de campo

PARÁMETROS	UNIDAD	EBR (barren)	Salida Planta de Oxidación Química con H2O2	Límite en cualquier momento	Límite promedio anual
<b>Parámetros de campo</b>					
Conductividad Eléctrica	uS/cm	1382.00	1507.00	-	-
Temperatura	°C	9,9	12,8	-	-
Potencial de Hidrógeno.	pH	10,03	8,98	<b>6,0-9,0</b>	<b>6,0-9,0</b>
Oxígeno Disuelto.	mg/L	4,21	6,81	-	-
Caudal	L/s			-	-
<b>Parámetros físico químicos</b>					
NO2	mg/L	7,029	6,7	-	-
NO3	mg/L	163,969	143,517	-	-
SO4	mg/L	296,57	303,24	-	-
Aceites y Grasas	mg/L	<0,5	<0,5	<b>20</b>	<b>16</b>
TSS	mg/L	<1	16	<b>50</b>	<b>25</b>
Cr 6	mg/L	<0,001	<0,001	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>
Turbidez	mg/L	0,4	17,6	-	-
<b>Cianuros</b>					
Cianuro Libre en Aguas	mg/L	23,55	<0,001	-	-
Cianuro WAD en Aguas	mg/L	50,814	<0,001	-	-
Cianuro Total en Aguas	mg/L	66,947	0,002	<b>1</b>	<b>0,8</b>

**b) Metales Totales ICP Masa**

PARÁMETROS	UNIDAD	EBR (barren)	Salida Planta de Oxidación Química con H2O2	Límite en cualquier momento	Límite Promedio Anual
<b>Metales Totales - ICP MASA</b>					
Plata Total	mg/L	0,0016	0,0381	-	-
Aluminio Total	mg/L	0,45	0,21	-	-
Arsénico Total	mg/L	8,05	0,41	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>
Boro Total	mg/L	<0,01	<0,01	-	-
Bario Total	mg/L	0,02	0,02	-	-
Berilio Total	mg/L	<0,0001	<0,0001	-	-
Bismuto Total	mg/L	<0,00005	<0,00005	-	-
Calcio Total	mg/L	79,242	46,885	-	-
Cadmio Total	mg/L	0,0012	0,0009	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>
Cerio Total	mg/L	<0,00008	<0,00008	-	-
Cobalto Total	mg/L	0,00985	0,00289	-	-
Cromo Total	mg/L	<0,002	<0,002	-	-
Cesio Total	mg/L	0,0003	0,0003	-	-
Cobre Total	mg/L	23,296	0,925	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>
Hierro Total	mg/L	0,134	0,205	-	-
Galio Total	mg/L	0,00061	0,00016	-	-
Germanio Total	mg/L	<0,0002	0,0009	-	-
Hafnio Total	mg/L	0,00106	0,00019	-	-
Mercurio Total	mg/L	0,01298	0,01274	<b>0,002</b>	<b>0,0016</b>
Potasio Total	mg/L	10,4	4,3	-	-
Lantano Total	mg/L	<0,0005	<0,0005	-	-
Litio Total	mg/L	<0,0009	0,0015	-	-
Lutecio Total	mg/L	<0,00002	<0,00002	-	-
Magnesio Total	mg/L	0,087	1,029	-	-
Manganeso Total	mg/L	0,0017	0,0813	-	-
Molibdeno Total	mg/L	132,917	0,32563	-	-
Sodio Total	mg/L	212,1	85,6	-	-
Niobio Total	mg/L	<0,0005	<0,0005	-	-
Niquel Total	mg/L	0,056	0,011	-	-
Fósforo Total	mg/L	<0,2	<0,2	-	-
Plomo Total	mg/L	<0,0004	<0,0004	<b>0,2</b>	<b>0,16</b>
Rubidio Total	mg/L	0,0032	0,003	-	-
Antimonio Total	mg/L	0,065	0,0186	-	-
Selenio Total	mg/L	0,067	0,017	-	-
Estaño Total	mg/L	<0,0014	<0,0014	-	-
Estroncio Total	mg/L	0,232	0,1785	-	-
Tantalio Total	mg/L	<0,0007	<0,0007	-	-
Teluro Total	mg/L	<0,001	<0,001	-	-
Thorio Total	mg/L	<0,00006	<0,00006	-	-
Titanio Total	mg/L	<0,01	<0,01	-	-
Talio Total	mg/L	<0,00003	<0,00003	-	-
Uranio Total	mg/L	0,0001	0,00012	-	-
Vanadio Total	mg/L	<0,002	<0,002	-	-

Wolframio Total	mg/L	0,0089	0,0023	-	-
Yterbio Total	mg/L	<0,00002	<0,00002	-	-
Zinc Total	mg/L	10,624	0,358	<b>1,5</b>	<b>1,2</b>
Zirconio Total	mg/L	0,00061	0,00028	-	-

### c) Metales Disueltos ICP Masa

PARÁMETROS	UNIDAD	EBR (barren)	Salida Planta de Oxidación Química con H2O2	Límite en cualquier momento	Límite Promedio Anual
<b>Metales Disueltos - ICP MASA</b>					
Plata Disuelto	mg/L	0,0015	0,0007	-	-
Aluminio Disuelto	mg/L	0,29	<0,02	-	-
Arsénico Disuelto	mg/L	7,918	0,379	-	-
Boro Disuelto	mg/L	<0,01	<0,01	-	-
Bario Disuelto	mg/L	0,019	0,02	-	-
Berilio Disuelto	mg/L	<0,0001	<0,0001	-	-
Bismuto Disuelto	mg/L	<0,00005	<0,00005	-	-
Calcio Disuelto	mg/L	77,259	45,732	-	-
Cadmio Disuelto	mg/L	<0,0002	0,0009	-	-
Cerio Disuelto	mg/L	<0,00008	<0,00008	-	-
Cobalto Disuelto	mg/L	0,00911	0,00265	-	-
Cromo Disuelto	mg/L	<0,002	<0,002	-	-
Cesio Disuelto	mg/L	0,0002	0,0003	-	-
Cobre Disuelto	mg/L	22,636	0,722	-	-
Hierro Disuelto	mg/L	0,128	0,004	<b>2</b>	<b>1,6</b>
Galio Disuelto	mg/L	0,0006	0,00012	-	-
Germanio Disuelto	mg/L	<0,0002	0,0004	-	-
Hafnio Disuelto	mg/L	0,00063	0,00018	-	-
Mercurio Disuelto	mg/L	0,01191	0,00278	-	-
Potasio Disuelto	mg/L	10,2	4,3	-	-
Lantano Disuelto	mg/L	<0,0005	<0,0005	-	-
Litio Disuelto	mg/L	<0,0009	<0,0009	-	-
Lutecio Disuelto	mg/L	<0,00002	<0,00002	-	-
Magnesio Disuelto	mg/L	0,078	1,009	-	-
Manganeso Disuelto	mg/L	0,0016	0,0808	-	-
Molibdeno Disuelto	mg/L	128,994	0,32421	-	-
Sodio Disuelto	mg/L	210,59	84,9	-	-
Niobio Disuelto	mg/L	<0,0005	<0,0005	-	-
Niquel Disuelto	mg/L	0,051	0,01	-	-
Fósforo Disuelto	mg/L	<0,2	<0,2	-	-
Plomo Disuelto	mg/L	<0,0004	<0,0004	-	-
Rubidio Disuelto	mg/L	0,0032	0,0028	-	-
Antimonio Disuelto	mg/L	0,0584	0,0184	-	-
Selenio Disuelto	mg/L	0,066	0,015	-	-
Estaño Disuelto	mg/L	<0,0014	<0,0014	-	-

Estroncio Disuelto	mg/L	0,2121	0,1712	-	-
Tantalio Disuelto	mg/L	<0,0007	<0,0007	-	-
Teluro Disuelto	mg/L	<0,001	<0,001	-	-
Thorio Disuelto	mg/L	<0,00006	<0,00006	-	-
Titanio Disuelto	mg/L	<0,01	<0,01	-	-
Talio Disuelto	mg/L	<0,00003	<0,00003	-	-
Uranio Disuelto	mg/L	0,0001	0,00012	-	-
Vanadio Disuelto	mg/L	<0,002	<0,002	-	-
Wolframio Disuelto	mg/L	0,0058	0,0022	-	-
Yterbio Disuelto	mg/L	<0,00002	<0,00002	-	-
Zinc Disuelto	mg/L	10,445	0,318	-	-
Zirconio Disuelto	mg/L	0,00048	0,00025	-	-

---

Anexo 2.

**Tabla 13.** Comparación de los resultados de la prueba piloto con ósmosis inversa con los LMP D.S. 010-2010- MINAM.

**a) Parámetros Físicoquímicos y de campo**

FECHA	UNIDAD	Día 1		Día 2		Día 3		Día 4		LMP (D.S. 010-2010 MINAM)					
		Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Límite en cualquier momento	Límite promedio anual			
<b>Parámetros De Campo</b>															
Conductividad Eléctrica	uS/cm	783.00	54,3	6730.00	609.00	55,5	6730.00	457.00	20,09	5670.00	449.00	19,72	5700.00	-	-
Potencial de Hidrógeno.	pH	8.00	6,5	5,9	8.00	6,2	5,9	7,6	6,7	6,2	7,6	6.0	6,2	<b>6,0-9,0</b>	<b>6,0-9,0</b>
<b>Parámetros físico químicos</b>															
CL	mg/L	5,83	1,89	863,84	4,53	1,98	763,84	3,28	1,47	544,14	2,94	1,41	535,05	-	-
F	mg/L	0,182	0,025	<0,005	0,178	0,021	<0,005	0,081	0,007	<0,005	0,092	0,007	0,47	-	-
NO2	mg/L	1,03	0,176	<0,015	1,08	0,176	<0,016	0,43	0,039	<0,016	0,4	0,037	<0,016	-	-
NO3	mg/L	15,21	0,739	46,7	12,27	0,739	42,9	4,68	0,318	14,7	4,77	0,241	17,7	-	-
SO4	mg/L	178,3	3,63	2089,25	154,28	2,81	2030,5	155,82	1,4	1876,2	149,09	1,95	2471,3	-	-
Aceites y Grasas	mg/L	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<b>20</b>	<b>16</b>
TSS	mg/L	6	<1	1	6	<1	1	3	<1	<1	3	<1	<1	<b>50</b>	<b>25</b>
Cr 6	mg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>
TDS	mg/L	392	33	5078	403	29	5029	305	12	4503	305	14	4738		
BICARBONATOS	CaCO3 mg/l	87	14	86	81	13	84	42	6	169	43	6	166		
CARBONATOS	CaCO3 mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		
<b>Cianuros</b>															
Cianuro Libre en Aguas	mg/L	<0,001	<0,001	0,005	<0,001	0,001	0,005				<0,001	<0,001	0,006		
Cianuro WAD en Aguas	mg/L	<0,001	<0,001	0,028	<0,001	0,001	0,031	<0,001	<0,001	0,022	<0,001	<0,001	0,023	-	-
Cianuro Total en Aguas	mg/L	0,002	<0,001	0,032	0,002	0,001	0,035	0,001	<0,001	0,033	0,002	<0,001	0,032	<b>1</b>	<b>0,8</b>

## b) Metales Totales ICP Masa

PARAMETROS	UNIDAD	FECHA		Día 1		Día 2		Día 3		Día 4		LMP (D.S. 010-2010 MINAM)			
		Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Límite en cualquier momento	Límite promedio anual
<b>Metales Totales - ICP MASA</b>															
Plata Total	mg/L	0,0381	<0,0002	0,0056	0,0299	0,0002	0,0004	0,0137	<0,0002	0,0019	0,0126	<0,0002	0,0021	-	-
Aluminio Total	mg/L	0,21	<0,02	0,34	0,29	0,02	0,24	0,35	0,04	0,32	0,3	<0,02	0,34	-	-
Arsénico Total	mg/L	0,41	<0,001	1,417	0,414	0,001	1,151	0,408	<0,001	0,968	0,375	<0,001	1,021	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>
Boro Total	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-
Bario Total	mg/L	0,02	<0,002	0,073	0,021	0,002	0,061	0,039	<0,002	0,146	0,032	<0,002	0,145	-	-
Berilio Total	mg/L	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	-	-
Bismuto Total	mg/L	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	-	-
Calcio Total	mg/L	46,885	<0,003	183,673	48,198	0,003	135,826	65,52	0,03	219,561	58,928	0,035	215,79	-	-
Cadmio Total	mg/L	0,0009	<0,0002	0,0022	0,0016	0,0002	0,0025	0,0019	<0,0002	0,0028	0,0017	<0,0002	0,0029	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>
Cerio Total	mg/L	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	-	-
Cobalto Total	mg/L	0,00289	<0,00007	0,01295	0,00403	0,00007	0,01123	0,00742	<0,00007	0,01225	0,00668	<0,00007	0,01387	-	-
Cromo Total	mg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	-
Cesio Total	mg/L	0,0003	<0,0001	0,0012	0,0003	0,0001	0,0014	0,0007	<0,0001	0,0025	0,0006	<0,0001	0,0025	-	-
Cobre Total	mg/L	0,925	<0,001	2,588	1,046	0,001	1,861	1,368	0,002	1,786	1,284	0,002	1,986	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>
Hierro Total	mg/L	0,205	<0,001	0,054	0,402	0,001	<0,001	0,356	0,001	0,067	0,3	<0,001	0,058	-	-
Galio Total	mg/L	0,00016	<0,00004	0,00084	0,0001	0,00004	0,00064	<0,00004	0,00007	0,0002	<0,00004	<0,00004	0,0002	-	-
Germanio Total	mg/L	0,0009	0,001	0,0022	0,0009	0,0002	0,0022	0,0006	0,0007	0,0007	0,0008	0,001	0,0008	-	-
Hafnio Total	mg/L	0,00019	<0,00005	<0,00005	<0,00005	0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	0,00014	<0,00005	0,00011	-	-
Mercurio Total	mg/L	0,01274	<0,00004	0,04856	0,01	0,00004	0,04472	0,00476	<0,00004	0,02092	0,00524	<0,00004	0,02016	<b>0,002</b>	<b>0,0016</b>
Potasio Total	mg/L	4,3	<0,2	24	4,3	0,2	20,6	4,2	<0,2	14,4	4,1	<0,2	15,6	-	-
Lantano Total	mg/L	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	-	-
Litio Total	mg/L	0,0015	<0,0009	0,0031	<0,0009	0,0009	0,0048	0,0017	<0,0009	0,0079	0,0016	<0,0009	0,0088	-	-
Lutecio Total	mg/L	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	-	-
Magnesio Total	mg/L	1,029	<0,001	4,966	1,714	0,001	6,932	4,448	0,003	13,447	4,038	<0,001	14,577	-	-
Manganeso Total	mg/L	0,0813	<0,0006	0,2009	0,1554	0,0006	0,2116	0,3314	<0,0006	0,424	0,3041	<0,0006	0,4858	-	-
Molibdeno Total	mg/L	0,32563	<0,00014	130,376	0,26555	0,00014	122,271	0,13214	<0,00014	0,53405	0,12518	<0,00014	0,51726	-	-
Sodio Total	mg/L	85,6	9,11	2315,1	83,82	0,02	2135,49	49,6	5,92	1854,77	50,31	5,94	2124,55	-	-
Niobio Total	mg/L	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0009	<0,0005	<0,0005	-	-
Niquel Total	mg/L	0,011	<0,001	0,028	0,011	0,001	0,019	0,01	<0,001	0,013	0,009	<0,001	0,013	-	-
Fósforo Total	mg/L	<0,2	<0,2	4,1	<0,2	0,2	2,2	<0,2	<0,2	2,4	<0,2	<0,2	2	-	-
Plomo Total	mg/L	<0,0004	<0,0004	0,0009	0,001	0,0004	0,0011	0,0025	0,0008	0,0015	0,002	<0,0004	0,0016	<b>0,2</b>	<b>0,16</b>
Rubidio Total	mg/L	0,003	<0,0003	0,014	0,0032	0,0003	0,0144	0,0043	<0,0003	0,0148	0,0037	<0,0003	0,0154	-	-
Antimonio Total	mg/L	0,0186	<0,0008	0,0833	0,0171	0,0008	0,0763	0,0087	<0,0008	0,0341	0,0087	<0,0008	0,0402	-	-
Selenio Total	mg/L	0,017	<0,002	0,048	0,015	0,002	0,056	0,006	<0,002	0,025	0,006	<0,002	0,031	-	-
Estaño Total	mg/L	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	0,0014	<0,0014	0,0025	0,0028	0,003	<0,0014	<0,0014	0,0021	-	-
Estroncio Total	mg/L	0,1785	<0,0003	0,7116	0,207	0,0003	0,7614	0,2731	0,0003	11,844	0,2769	<0,0003	1,246	-	-
Tantalio Total	mg/L	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	-	-
Teluro Total	mg/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	-	-
Thorio Total	mg/L	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	-	-
Titanio Total	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-
Talio Total	mg/L	<0,00003	<0,00003	<0,00003	<0,00003	0,00003	0,0001	0,00046	<0,00003	0,0018	0,00052	<0,00003	0,00195	-	-
Uranio Total	mg/L	0,00012	<0,00004	0,00039	0,00011	0,00004	0,0002	0,00007	<0,00004	0,00013	0,00009	<0,00004	0,00014	-	-
Vanadio Total	mg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	-
Wolframio Total	mg/L	0,0023	<0,0002	0,01	0,0019	0,0002	0,0074	0,0007	<0,0002	0,0034	0,0016	<0,0002	0,0037	-	-
Yterbio Total	mg/L	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	-	-
Zinc Total	mg/L	0,358	<0,001	0,872	0,659	0,001	0,951	2,412	0,006	3,206	2,417	0,006	3,416	<b>1,5</b>	<b>1,2</b>
Zirconio Total	mg/L	0,00028	<0,00015	0,00053	<0,00015	0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	0,00015	0,00086	<0,00015	0,00095	-	-

c) Metales Disueltos ICP Masa

PARAMETROS	UNIDAD	FECHA												LMP (D.S. 010-2010 MINAM)	
		Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Solución de Alimentación	Solución de Permeado	Solución de Concentrado	Límite en cualquier momento	Límite promedio anual
<b>Metales Disueltos - ICP MASA</b>															
Plata Disuelto	mg/L	0,0007	<0,0002	0,001	0,0007	0,0002	0,0002	0,0003	<0,0002	0,0018	<0,0002	<0,0002	0,0006	-	-
Aluminio Disuelto	mg/L	<0,02	<0,02	0,15	0,04	0,02	0,23	0,02	0,02	0,27	0,02	<0,02	0,21	-	-
Arsénico Disuelto	mg/L	0,379	<0,001	1,354	0,3	0,001	1,142	0,112	<0,001	0,763	0,093	<0,001	0,837	-	-
Boro Disuelto	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-
Bario Disuelto	mg/L	0,02	<0,002	0,072	0,02	0,002	0,058	0,028	<0,002	0,11	0,031	<0,002	0,12	-	-
Berilio Disuelto	mg/L	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	-	-
Bismuto Disuelto	mg/L	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	-	-
Calcio Disuelto	mg/L	45,732	<0,003	164,666	48,041	0,003	134,941	59,988	0,021	217,821	58,311	0,024	214,927	-	-
Cadmio Disuelto	mg/L	0,0009	<0,0002	0,0021	0,0015	0,0002	0,0024	0,0012	<0,0002	0,002	0,0012	<0,0002	0,0022	-	-
Cerio Disuelto	mg/L	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	<0,00008	-	-
Cobalto Disuelto	mg/L	0,00265	<0,00007	0,0128	0,00397	0,00007	0,01104	0,00562	<0,00007	0,00946	0,00539	<0,00007	0,00981	-	-
Cromo Disuelto	mg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	-
Cesio Disuelto	mg/L	0,0003	<0,0001	0,0011	0,0003	0,0001	0,0013	0,0004	<0,0001	0,0019	0,0004	<0,0001	0,002	-	-
Cobre Disuelto	mg/L	0,722	<0,001	2,295	0,56	0,001	1,739	0,432	0,002	1,656	0,34	0,001	1,636	-	-
Hierro Disuelto	mg/L	0,004	<0,001	0,051	0,015	0,001	<0,001	0,01	<0,001	0,058	0,015	<0,001	0,051	2	1,6
Galio Disuelto	mg/L	0,00012	<0,00004	0,0008	0,00009	0,00004	0,00063	<0,00004	<0,00004	0,00019	<0,00004	<0,00004	0,0002	-	-
Germanio Disuelto	mg/L	0,0004	0,0005	0,0007	0,0007	0,0002	0,0008	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	-	-
Hafnio Disuelto	mg/L	0,00018	<0,00005	<0,00005	<0,00005	0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	0,00014	<0,00005	0,00008	-	-
Mercurio Disuelto	mg/L	0,00278	<0,00004	0,01476	0,00293	0,00004	0,01418	0,00043	<0,00004	0,02011	0,00019	<0,00004	0,0177	-	-
Potasio Disuelto	mg/L	4,3	<0,2	21,2	4,2	0,2	20,5	2,6	<0,2	10,9	2,5	<0,2	11,4	-	-
Lantano Disuelto	mg/L	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	-	-
Litio Disuelto	mg/L	<0,0009	<0,0009	0,003	<0,0009	0,0009	0,0041	0,0015	<0,0009	0,0078	0,0015	<0,0009	0,008	-	-
Lutecio Disuelto	mg/L	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	-	-
Magnesio Disuelto	mg/L	1,009	<0,001	4,918	1,683	0,001	6,794	2,628	0,002	9,953	2,336	<0,001	9,552	-	-
Manganeso Disuelto	mg/L	0,0808	<0,0006	0,1849	0,1519	0,0006	0,2103	0,2413	<0,0006	0,3747	0,2268	<0,0006	0,3532	-	-
Molibdeno Disuelto	mg/L	0,32421	<0,00014	129,728	0,25856	0,00014	12,118	0,11829	<0,00014	0,5169	0,11995	<0,00014	0,50545	-	-
Sodio Disuelto	mg/L	84,9	8,91	2101,26	81,42	0,02	2118,51	33	3,79	1539,62	30,61	3,64	1454,65	-	-
Niobio Disuelto	mg/L	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	-	-
Niquel Disuelto	mg/L	0,01	<0,001	0,027	0,011	0,001	0,018	0,008	<0,001	0,012	0,007	<0,001	0,013	-	-
Fósforo Disuelto	mg/L	<0,2	<0,2	3,9	<0,2	0,2	2,1	<0,2	<0,2	1,7	<0,2	<0,2	1,7	-	-
Plomo Disuelto	mg/L	<0,0004	<0,0004	0,0008	0,0009	0,0004	0,001	0,0018	0,0006	0,0013	0,0011	<0,0004	0,0015	-	-
Rubidio Disuelto	mg/L	0,0028	<0,0003	0,0123	0,0031	0,0003	0,0143	0,0031	<0,0003	0,0144	0,0032	<0,0003	0,0144	-	-
Antimonio Disuelto	mg/L	0,0184	<0,0008	0,0801	0,0165	0,0008	0,0731	0,0062	<0,0008	0,0283	0,0071	<0,0008	0,0322	-	-
Selenio Disuelto	mg/L	0,015	<0,002	<0,002	0,011	0,002	0,023	0,005	<0,002	0,025	0,005	<0,002	0,026	-	-
Estaño Disuelto	mg/L	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	-	-
Estroncio Disuelto	mg/L	0,1712	<0,0003	0,7017	0,2029	0,0003	0,7503	0,2625	<0,0003	11,785	0,265	<0,0003	11,356	-	-
Tantalio Disuelto	mg/L	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007	-	-
Teluro Disuelto	mg/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	-	-
Thorio Disuelto	mg/L	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	<0,00006	-	-
Titanio Disuelto	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-
Talio Disuelto	mg/L	<0,00003	<0,00003	<0,00003	<0,00003	0,00003	<0,00003	0,00045	<0,00003	0,00174	0,00046	<0,00003	0,00187	-	-
Uranio Disuelto	mg/L	0,00012	<0,00004	0,00032	0,00007	0,00004	0,0002	0,00006	<0,00004	0,00012	0,00007	<0,00004	0,00011	-	-
Vanadio Disuelto	mg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	-
Wolframio Disuelto	mg/L	0,0022	<0,0002	0,0095	0,0017	0,0002	0,0073	0,0007	<0,0002	0,0031	0,0008	<0,0002	0,0033	-	-
Yterbio Disuelto	mg/L	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002	-	-
Zinc Disuelto	mg/L	0,318	<0,001	0,758	0,394	0,001	0,892	1,544	0,005	2,852	1,334	0,005	3,003	-	-
Zirconio Disuelto	mg/L	0,00025	<0,00015	0,0005	<0,00015	0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	0,00062	<0,00015	0,00077	-	-

**Anexo 3****Tabla 14.** Pruebas piloto de ósmosis inversa**a) Para el arsénico total (mg/L)**

<b>Fecha de Prueba Piloto</b>	<b>Sol. Aliment.</b>	<b>Sol. Permeado</b>	<b>DS. 010-2010-MINAM. Límite en cualquier momento</b>	<b>DS. 010-2010 MINAM. Límite promedio anual</b>
Día 1	0,41	0,001	0,1	0,08
Día 2	0,414	0,001	0,1	0,08
Día 3	0,408	0,001	0,1	0,08
Día 4	0,375	0,001	0,1	0,08

**b) Para el cobre total (mg/L)**

<b>Fecha de Prueba Piloto</b>	<b>Sol. Aliment.</b>	<b>Sol. Permeado</b>	<b>DS. 010-2010-MINAM. Límite en cualquier momento</b>	<b>DS. 010-2010 MINAM. Límite promedio anual</b>
Día 1	0,925	0,001	0,5	0,4
Día 2	1,046	0,001	0,5	0,4
Día 3	1,368	0,002	0,5	0,4
Día 4	1,284	0,002	0,5	0,4

**c) Para el mercurio total (mg/L)**

<b>Fecha de Prueba Piloto</b>	<b>Sol. Aliment.</b>	<b>Sol. Permeado</b>	<b>DS. 010-2010-MINAM. Límite en cualquier momento</b>	<b>DS. 010-2010 MINAM. Límite promedio anual</b>
Día 1	0,01274	0,00004	0,002	0,0016
Día 2	0,01	0,00004	0,002	0,0016
Día 3	0,00476	0,00004	0,002	0,0016
Día 4	0,00524	0,00004	0,002	0,0016