

Universidad Nacional Pedro Henríquez Ureña

Facultad De Ciencias Y Tecnología

Escuela De Química



**“Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el
impacto del Cobre como catalizador”**

Trabajo de Grado presentado por:

Gabriela Lucía Ventura Lugo

Pamela Marie Rojo Pérez

Para la obtención de grado de:

Ingeniero Químico

Santo Domingo, D.N.

República Dominicana

2024

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ser el proveedor de las oportunidades y condiciones necesarias para llegar a este punto de mi vida y ser el motor que me proporcionara el impulso de ir más allá.

A mis padres, Wilson y Lucía, por su incansable esfuerzo en brindarme las herramientas necesarias para ser la persona que soy hoy en día, los valores inculcados y el amor incondicional que me han dado durante cada etapa de mi vida.

A mi hermana Awilma, por ser un ejemplo a seguir en la mujer que quiero llegar a ser en el futuro, su invaluable presencia en cada paso y decisión que tomo, sus consejos y sabiduría compartidas en los momentos de incertidumbre. Eres la persona que me recuerda de que soy capaz viendo en mí el diamante que llevo dentro.

A mis mentores y maestros de la UNPHU, quienes fueron clave en mi formación académica brindándome los conocimientos requeridos para llegar a ser parte de la sociedad como Ingeniera Química capacitada. A la Ing. Doris Peña, quien estuvo desde el inicio de este capítulo profesional, la Ing. Milagros López, por su guía y orientación ante las trabas que yo misma me colocaba durante la carrera y el desarrollo de este trabajo, la Lic. Josefina Castillo, por su amable disponibilidad frente cada interrogante mucho después de haber sido su estudiante siempre podía contar con ella para consultar.

A la Ing. Dolly Martínez, por acogerme en el equipo de UNPHU PEV y mostrarme a través de sus enseñanzas y actitud el impacto que puedo lograr como mujer ingeniera.

A mis amigos, con su compañía las experiencias vividas en este trayecto se encuentran llenas de añoranzas que recordaré con alegría y nostalgia. Gracias a Gabriela, Arnold, Javier, Astrid, Saraphina, Sharina, Jean Carlos, Wesley, Cristian y Katherine.

Al Ing. Carlos Márquez, por ver en mi un potencial que yo desconocía y empujarme a explotarlo, sin usted este trabajo no podría haberse materializado. A los ingenieros Manuel Dajer y Joel Henríquez por su orientación ante las limitantes que se presentaban al realizar este proyecto y brindarme las herramientas necesarias para salir a flote.

Por último, a mi compañera Pamela, con quien culminé esta última fase, por su apoyo y visión para abordar este trabajo.

Gabriela Ventura

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por ser mi guía durante esta etapa, por acompañarme y llenarme de fortaleza en los momentos de debilidad, no solo en mi carrera sino también en cada aspecto de mi vida, por ayudarme a continuar mis metas y darme una vida de salud y llena de bendiciones maravillosas.

A mi madre Yocasta, por ser el pilar fundamental en mi vida, por el esfuerzo y dedicación puestos a lo largo de mi carrera y brindarme ayuda en los momentos que la necesitaba, por darme la oportunidad de acceder a una buena educación y de los valores inculcados desde temprana edad. Simplemente, por haberme forjado como una persona de bien y guiarme para convertirme en la profesional que soy hoy en día. Te amo ma'.

A mi hermano Luis, por todo el apoyo brindado durante mis años de estudio, por ser una parte fundamental de mi vida y por la ayuda que incondicionalmente obtuve de su parte en todo momento. Y más que nada, por ser mi motor para continuar dando lo mejor de mí día a día.

A mis tíos Marco y Lourdes, por estar pendiente de cada uno de mis pasos en este proceso, por su invaluable apoyo, tanto económicamente como motivacionalmente, para lograr convertirme en profesional.

A mi abuela María Teresa, aunque no estuvo físicamente conmigo en esta etapa, le agradezco por compartir muchos de sus conocimientos los cuales aprecio mucho y aún llevo conmigo y por cada uno de sus consejos. Te amo y te extraño.

A mis maestros de la Universidad Nacional Pedro Henríquez Ureña, por compartir sus conocimientos e impartir las enseñanzas que hoy en día me ayudan en el ámbito profesional. A nuestra asesora, la Ing. Milagros López, por su ayuda y consejos para realizar este trabajo. Una mención especial a la Lic. Sandra Miniño, por todos sus consejos durante mis años de estudio.

A mis amigos, por haber compartido conmigo tantos momentos buenos y difíciles en este tiempo, por las horas interminables de estudio y las que compartimos fuera de la universidad también. Gracias especiales a Elymar, Katherine, Wilmary, Fernando y Karen, sin ustedes y su constante soporte este trayecto no hubiera sido el mismo.

Al Ing. Carlos Márquez, por permitirnos haber desarrollado este proyecto y confiar en nosotras para llevar a cabo el mismo. Gracias por la confianza y los consejos depositados en mí desde un inicio los cuales me han permitido crecer como profesional.

Por último, a mi compañera Gabriela, por su comprensión, paciencia y dedicación al realizar este proyecto conmigo. Gracias por el apoyo incondicional.

Pamela Rojo

ÍNDICE

ÍNDICE

| | |
|---|------------|
| AGRADECIMIENTOS | II |
| ÍNDICE..... | VII |
| INTRODUCCIÓN | XI |
| JUSTIFICACIÓN | 14 |
| OBJETIVOS | 16 |
| OBJETIVO GENERAL..... | 17 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 17 |
| PRIMERA PARTE | 18 |
| MARCO TEÓRICO | 18 |
| CAPÍTULO I ANTECEDENTES..... | 19 |
| I.1 Tratamiento de Efluentes Cianurados | 20 |
| CAPÍTULO II EL CIANURO Y LA INDUSTRIA MINERA..... | 22 |
| II.1 Cianuro..... | 22 |
| II.2 Clasificación del Cianuro | 23 |
| II.2.1 Cianuro Libre..... | 23 |
| II.2.2 Compuestos Simples..... | 24 |
| II.2.3 Complejos Cianurados | 25 |
| II.3 Efectos del cianuro a la salud y al medio ambiente | 26 |
| CAPÍTULO III TRATAMIENTO DE SOLUCIONES CIANURADAS | 28 |
| III.1 Degradación natural | 28 |
| III.2 Cloración alcalina | 30 |
| III.3 INCO SO ₂ /Aire..... | 31 |
| III.4 Ácido de caro..... | 32 |
| III.5 Peróxido de Hidrógeno..... | 33 |
| CAPÍTULO IV COBRE COMO CATALIZADOR | 35 |
| IV.1 Sulfato de cobre pentahidratado | 35 |
| IV.2 Carbón activado impregnado | 36 |
| IV.3 Cobre metálico granular..... | 36 |
| CAPÍTULO V MARCO LEGAL..... | 38 |

| | |
|---|-----------|
| SEGUNDA PARTE | 40 |
| MARCO METODOLÓGICO..... | 40 |
| CAPÍTULO VI METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN..... | 41 |
| VI.1 Procedimiento y configuración experimental | 41 |
| VI.2 Diagrama de flujo del proceso de destrucción de cianuro por método INCO y determinación de cianuro | 42 |
| VI.3 Diagrama general del proceso de extracción de Oro y Plata..... | 43 |
| VI.4 Dosificación de Cobre | 44 |
| VI.5 Determinación de Cianuro Libre | 44 |
| VI.6 Determinación de Cianuro WAD | 45 |
| VI.7 Estimación del impacto económico..... | 45 |
| TERCERA PARTE | 46 |
| CÁLCULOS Y RESULTADOS..... | 46 |
| CAPÍTULO VII CÁLCULOS | 47 |
| VII.1 Cálculos Estequiométricos..... | 47 |
| VII.1.1 Cálculo concentración de cianuro libre en su determinación por titulación | 47 |
| VII.1.2 Cálculo dióxido de azufre requerido por reacción..... | 49 |
| VII.2 Modelo de cobre sugerido utilizando solución de los CCDs | 51 |
| CAPÍTULO VIII RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 52 |
| VIII.1 Pruebas con adición de Sulfato de Cobre Pentahidratado. | 52 |
| VIII.2 Pruebas con adición de Solución Rica en Cobre proveniente de los CCDs | 55 |
| VIII.3 Impacto económico | 60 |
| CUARTA PARTE | 62 |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 62 |
| CAPITULO IX CONCLUSIONES..... | 63 |
| CAPITULO X RECOMENDACIONES | 64 |
| QUINTA PARTE | 65 |
| REFERENCIAS Y ANEXOS | 65 |
| REFERENCIAS | 66 |
| ANEXOS..... | 70 |

| | |
|--|----|
| XI.1 Determinación de Cianuro WAD | 71 |
| XI.2 Determinación de Cianuro Libre | 73 |
| XI.3 Dosificación de Cobre | 73 |
| XI.4 Ensayos de compósitos en pruebas con sulfato de cobre pentahidratado. | 74 |
| XI.5 Ensayos de compósitos en pruebas con solución ácida de los CCDs..... | 75 |
| GLOSARIO | 77 |

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El desarrollo económico e industrial juega un papel protagónico en la historia, desde el paso de nuestros antecedentes los métodos empleados por las potencias para maximizar sus recursos han ido evolucionando con miras de generar ingresos por diferentes medios, siendo uno la explotación de metales preciosos por medio de la minería. Dentro de los metales con gran impacto en la estabilidad económica actual es el oro, cuyo valor en el mercado llega a oscilar entre los \$1,700 y \$2,060 USD la onza troy, según la data histórica de los últimos dos años registrada por Kitco, distribuidor internacional de productos de inversión de oro reconocido a nivel mundial.

La minería aurífera se practica industrialmente haciendo uso del método de lixiviación con cianuro para la extracción sólido-líquido del metal debido a su rentabilidad en costo, cómoda implementación técnica y capacidad de solubilizar el oro y la plata. Sin embargo, los impactos sociales y ambientales que genera la actividad colocan un fuerte peso legal sobre esta industria.

El cianuro es un compuesto tóxico muy reactivo que puede formar con facilidad un gas letal, cianuro de hidrógeno (HCN), en condiciones húmedas y ácidas. El cianuro se une a los metales como un ligando fuerte para formar complejos de estabilidad y toxicidad variables, según indica Vargas (2016). Debido a que estos compuestos generan importantes efectos en la salud, especialmente si llegan al suelo o fuentes hídricas, deben ser tratados con métodos que permitan una adecuada destrucción de estos previo a su descarga. Por esta razón las plantas procesadoras de oro cuentan con restricciones legales sobre los niveles de descarga de cianuro en sus relaves con el fin de minimizar la exposición de la fauna, la flora y las comunidades circundantes a estos complejos.

El manejo óptimo de los relaves cianurados por medio de la destrucción del cianuro permite que las empresas extractoras de oro puedan seguir cumpliendo su rol económico en los países que dependen de este recurso y gestionar sus políticas ambientales y operativas de forma sostenible.

Este proyecto busca abordar una oportunidad de mejora en el tratamiento de efluentes cianurados en una industria minera aurífera de la República Dominicana por medio del uso de dos fuentes de cobre como catalizador en la oxidación de complejos cianurados haciendo uso del método INCO, el cual utiliza la industria en la que se estará trabajando la mejora. La estructura de este trabajo se divide en 5 partes según el esquema de proyectos de ingeniería establecidos por la Universidad Nacional Pedro Henríquez Ureña.

Una primera parte que abarca lo referente al marco teórico y legal, permitiendo al lector comprender el rol del cianuro en la industria minera, su posterior tratamiento en el relave, sus presentaciones e interacciones con la naturaleza, y las normativas que regulan la descarga de compuestos cianurados provenientes de actividades mineras. Una segunda parte se presenta el marco metodológico, donde se describe la experimentación y consideraciones tomadas para la mejora del proceso planteado. Una tercera parte donde se presentan e interpretan los resultados obtenidos y la discusión de estos. Una cuarta parte donde se desarrollan las conclusiones y recomendaciones. Por último, una quinta parte donde se encuentran las referencias bibliográficas y anexos, respectivamente.

JUSTIFICACIÓN

JUSTIFICACIÓN

El uso del cianuro como solvente predeterminado para la extracción de oro y plata en el sector minero es una práctica que asegura una alta recuperación de estos metales a costos rentables. Obtenido el metal deseado queda como remanente un lodo cianurado de metales pesados que deben ser tratados previo a su traslado a las presas de almacenamiento de colas. Por este motivo, en las plantas de proceso se incluye una etapa final que consiste en la oxidación de los complejos cianurados a través de Plantas de Destrucción o Detoxificación de Cianuro. La eficiencia a la cual operan las plantas de destrucción de cianuro determina cuan bien la gestión ambiental de las industrias mineras extractoras de oro pueden cumplir con sus metas operativas y regulaciones ambientales.

En la República Dominicana se ubican importantes yacimientos de oro y plata donde actualmente se explotan estos metales con cianuro y los efluentes remanentes se tratan en una planta propia de las minas. Mejorar las prácticas que mantienen estas operaciones permiten que la industria minera dominicana pueda desarrollarse bajo estándares óptimos de salud y seguridad ambiental, y mejorar el rendimiento operacional de sus instalaciones a través de la reducción de costos y métodos eficientes. Por esto, conocer el efecto de ciertos factores como lo es la concentración de cobre en la reacción empleada para detoxificar estos residuos es de suma importancia en la mejora continua de las operaciones mineras en el país.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar el impacto del cobre como catalizador en la destrucción de cianuro en las operaciones de un ente minero de la República Dominicana usando el método INCO (Dióxido de Azufre y Aire).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer la mejor fuente de cobre: sulfato de cobre pentahidratado sólido o en solución, proveniente de una de las etapas del proceso operacional para la operación de la planta.
- Modelar el flujo de solución de cobre sugerida según la concentración de cianuro de cianuro disociable en medio ácido débil (WAD) alimentada a la planta.
- Ensayar en planta las dosificaciones de solución de cobre al circuito.
- Determinar el impacto del sulfato de cobre en el consumo actual de azufre como agente oxidante en la reacción.

PRIMERA PARTE
MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

La minería es el conjunto de actividades referentes al descubrimiento y extracción de minerales que se encuentran en el suelo y subsuelo. Uno de los minerales de mayor interés a través de la historia por sus propiedades metálicas, aplicaciones y valor económico es el oro. (Marsden & House, 2009).

La extracción del oro cuenta con un linaje de métodos que se observan desde los años antes de Cristo con la recolección manual del mismo en los ríos, por concentración gravimétrica y amalgamado con mercurio. Debido a que el oro es un mineral no renovable, su recuperación se encuentra cada vez más limitada llevando a la necesidad mejorar las técnicas empleadas y es ante esta situación que el reconocimiento por Scheele en 1783 de la solubilidad del oro en soluciones cianuradas termina abriendo las puertas a un nuevo método de extracción de minerales auríferos que se patenta en 1888 por los hermanos Forrest. Hasta la fecha la lixiviación con cianuro predomina como método popular en las industrias mineras de oro.

Marsden & House (2009) indican que el material residual que se genera tras el uso de este solvente presenta riesgos de alto impacto a la salud y al ambiente, por esta razón surgen métodos de tratamientos que oxidan los complejos cianurados que se producen en la lixiviación y luego se disponen en presas diseñadas para su almacenamiento. De esta forma surgen métodos industriales que abordan el proceso de degradación de cianuro para soluciones y efluentes cianurados.

La República Dominicana, los proyectos de explotación minera metálica se ubican principalmente en tres provincias: La Vega, Monseñor Nouel y Sánchez Ramírez. La concesión Quisqueya I de ferroníquel es operada por la empresa Falconbridge Dominicana S.A. En la Reserva Fiscal de Montenegro opera Pueblo

Viejo Dominican Corporation extrayendo oro y plata, y Envirogold Las Lagunas Limited (Envirogold) que aprovecha el oro, plata y cobre de la Presa de Colas Las Lagunas. La Corporación Minera Dominicana (CORMIDOM) tiene un proyecto de extracción de cobre según su concesión Cerro de Maimón. (EITI-RD, 2019)

Según declara la Cámara Minera Petrolera de la República Dominicana (CAMIPE, 2018), en República Dominicana se explota el segundo depósito de oro más grande de América. Estas operaciones son lideradas por la empresa Barrick Pueblo Viejo en Sánchez Ramírez, la cual practica la lixiviación con cianuro en sus instalaciones. Actualmente, dentro del terreno concesionado a la empresa minera hay dos presas de colas: la de Llagal y la de Mejita. Ambas son zonas donde se almacenan los residuos del proceso minero, llamado material de relave (fracciones de roca molida a la cual le fue removida el oro). La diferencia entre ambas presas radica en que la de Llagal fue construida por Barrick para sus operaciones, mientras que la de Mejita fue utilizada por Rosario Dominicana, anterior empresa minera, y se encuentra en proceso de cierre. (Mathiasen, 2019).

I.1 Tratamiento de Efluentes Cianurados

Dentro de los métodos de tratamientos para oxidar efluentes cianurados con fines de ser dirigidos a presas de almacenamiento, existe uno ampliamente comercializado, siendo utilizado en más de 80 operaciones mineras alrededor del mundo, patentado por INCO Ltd. basado en la conversión de complejos cianurados a cianato por medio de dióxido de azufre y aire en presencia de sulfato de cobre soluble como catalizador. (Mudder et al.,2001)

Con patente oficializada en 1984 por G.J. Borbely, aplicado en varias instalaciones comerciales ha presentado beneficios significativos sobre otros procesos comerciales en la remoción de cianuros y menor demanda de reactivos y costos. (Devuyst et al. 1989)

El tratamiento de cianuro de colas de Colosseum California Mines, comisionado en octubre de 1987 y tratando colas de CIP (lixiviación de carbón en pulpa) opera con un promedio de 3600 toneladas por día a 45% de sólidos. Se tratan hasta 375mg/L de cianuro total, siendo reducido a menos de 1mg/L de cianuro total en un reactor de 400 metros cúbicos. El consumo de reactivos típicamente se maneja entre 5 a 6 g de dióxido de azufre por gramo de cianuro total y 0.11 gramos de Cu^{+2} por gramo de cianuro total. Un pH de 8 a 9 es mantenido por medio de adición de cal.

En Lynngold's McLellan Mill cuentan con un circuito de destrucción de cianuro para el tratamiento de agua sobrenadante de su presa de almacenamiento de colas desde junio de 1987. La operación comprende dos etapas de 16 metro cúbicos equipadas con mecanismos de flotación para adición de aire. Metabisulfito de sodio acuoso y sulfato de cobre en solución son añadidos a la primera etapa para oxidar el cianuro. En la segunda etapa no se añade aire ni metabisulfito de sodio, la precipitación de metales se lleva a cabo por ajustes de pH. El cianuro es reducido desde una concentración de 100mg/L hasta 0.6 mg/L de cianuro total. El consumo de reactivos se maneja en 6g dióxido de azufre por 1 gramo de cianuro total y 0.1 gramos de Cu^{+2} por 1 gramo de cianuro total.

En Equity Silver Mines la recuperación de oro y plata se realiza por un circuito CIL (carbón en lixiviado) desde 1985. Con una capacidad de manejar hasta 10,000 toneladas por día a 40% de sólidos y concentraciones de 100mg/L de cianuro total, emplean el proceso INCO para destrucción de cianuro en un reactor de 560 metros cúbicos usando dióxido de azufre líquido, cal y sulfato de cobre en solución. La adición de reactivos es ajustada por un panel de control y el pH es mantenido entre 7.8-8.2. El producto de la oxidación de cianuro típicamente se mantiene siendo menor de 1mg/L de cianuro total y el manejo de reactivos se lleva a 5.4g de dióxido de azufre por gramo de cianuro y 0.27g cobre por gramo de cianuro.

CAPÍTULO II EL CIANURO Y LA INDUSTRIA MINERA

II.1 Cianuro

El cianuro, un químico altamente reactivo y tóxico, se ha utilizado durante mucho tiempo con fines homicidas y suicidas debido a sus efectos rápidos y mortales. Hoy en día tiene una variedad de usos, como en la metalurgia, que extrae el oro por lixiviación química, y está recuperando su importancia debido a su éxito y al desarrollo de la química aplicada; en la industria siderúrgica; y como herbicidas, pesticidas, fertilizantes. (Romero y Flores, 2009)

Es la sustancia química empleada para extraer oro y plata del mineral, el cual no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración. La utilización del cianuro es fundamental debido a la fuerte resistencia que tiene el mineral de oro a ser disuelto por la mayoría de las sustancias químicas, este hace que el oro sea soluble en agua, mediante el proceso de lixiviación.

Es por medio de esta sustancia que se realiza la cianuración, proceso electroquímico de disolución del oro, plata y algunos otros componentes que se pueden encontrar en un mineral aurífero. Para ello se hace uso de una solución alcalina de cianuro, que forma aniones complejos de oro, estables en condiciones acuosas. Romero y Flores (2009) afirman que, el principio básico de esta es crear un medio donde las soluciones alcalinas débiles tiene una acción directa preferencial sobre el oro y la plata contenidos en el mineral.

Según Salinas y Rivera (2204), el proceso de cianuración es el más ampliamente utilizado para la extracción de oro y plata a partir de sus minerales. Este es un proceso convencional y utiliza oxígeno, que se encuentra en el aire, como oxidante y al ion CN⁻ como agente complejante.

A sabiendas de que, la reducción y el reciclaje de los desechos son preferibles al tratamiento y la eliminación de estos, esto no siempre es factible y, por lo tanto, los efluentes de cianuración crudos típicos pueden contener hasta 2000 mg/l de cianuro total. Los efluentes del proceso de extracción del oro por cianuración no solo contienen cianuro libre, sino que también contienen complejos solubles que el cianuro forma con diferentes metales. (Díaz y Oblitas, 2020)

II.2 Clasificación del Cianuro

El cianuro presente en las soluciones acuosas para la extracción aurífera y sus efluentes se mide en concentración de cianuro total el cual corresponde a la combinación del cianuro libre, compuestos cianurados simples y complejos. (Mudder, Botz & Smith, 2001)

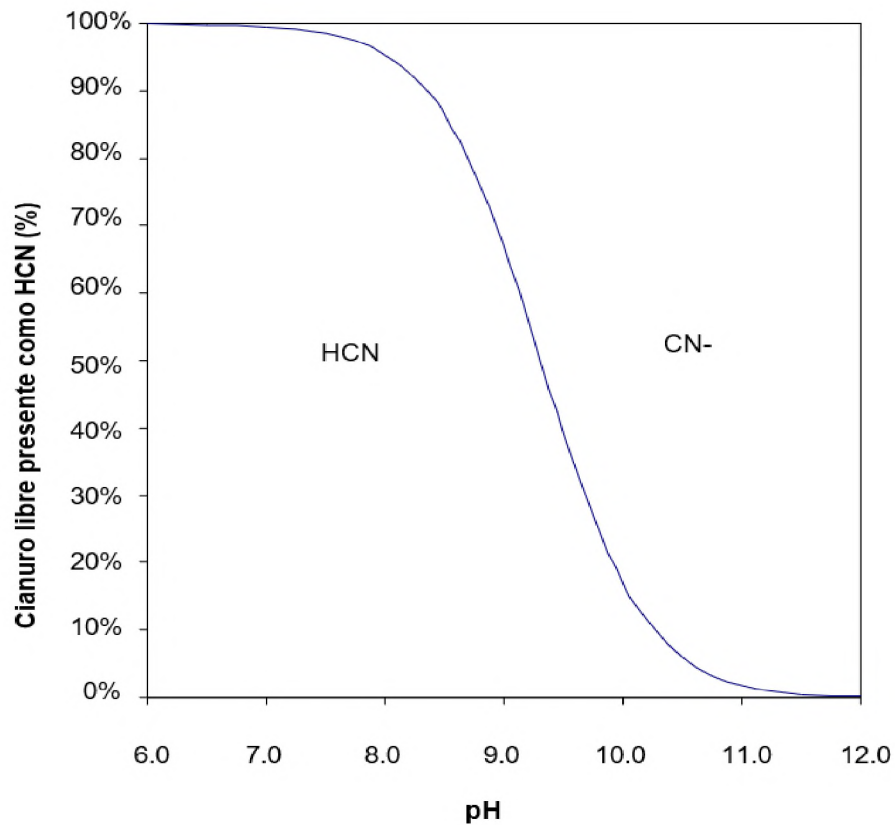
II.2.1 Cianuro Libre

El cianuro libre se define como las formas moleculares e iónicas del cianuro liberadas en solución acuosa por la disolución y disociación de los compuestos cianurados. Se divide en dos especies, el ion cianuro (CN⁻) y el cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico (HCN). (Pérez e Higueroa, 2008)

El comportamiento del cianuro libre frente a las condiciones de pH es un factor importante en la lixiviación del oro en minería, debido a que en un pH de 10.5 o superior la mayor parte del cianuro libre en procesos de lodos cianurados se encuentra presente como ion cianuro (CN⁻). En rangos de pH que van desde 5 a 8.5, la mayoría del cianuro libre se observa en forma de ácido cianhídrico, el cual puede perderse por volatilización.

El ácido cianhídrico posee un bajo punto de ebullición y una alta presión de vapor por lo que puede volatilizarse con facilidad en condiciones ambientales, especialmente en interfaz agua-aire; por lo que, desde un punto de vista operativo, económico y de seguridad, el pH en las soluciones de cianuro libre debe encontrarse superior a 10 para limitar la formación de HCN y su liberación gaseosa en sistemas acuosos.

Figura 1. Relación entre HCN y CN en función al pH.



Fuente: Pérez & Higuera (2008). "Comportamiento electroquímico del cianuro".

II.2.2 Compuestos Simples

Los compuestos cianurados simples se definen como sales alcalinas electrónicamente neutras capaces de disolverse completamente en soluciones

acuosas e hidrolizarse produciendo cationes alcalinotérreos y aniones de cianuro, como el cianuro de potasio (KCN), cianuro de sodio (NaCN) y cianuro de calcio ($\text{Ca}(\text{CN})_2$). Estas sales son comercializadas industrialmente en estado sólido como reactivo fuente de cianuro para la lixiviación, donde se emplea como solución acuosa en concentraciones superiores al 15%.

II.2.3 Complejos Cianurados

Los complejos o compuestos de coordinación de cianuro se encuentran formados por el cianuro libre enlazado a iones metálicos. Se subdividen según su comportamiento en medio ácido.

II.2.3.1 Complejos Disociables en Medio Ácido Débil (WAD)

Los complejos de cianuro se encuentran formados por el cianuro libre enlazado a iones metálicos, según el metal y la relación molar del enlace se define la fuerza del complejo. En presencia de ácidos existen complejos que se descomponen completamente, estos se conocen como cianuros disociables en medio ácido débil ($\text{pH} > 4.5$) o WAD por sus siglas en inglés (*weak acid dissociable*). Los metales que forman estos enlaces son el zinc, cadmio, níquel, cobre y plata, con la siguiente formulación: $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^{-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ y $\text{Ag}(\text{CN})^{-2}$. Tras realizarse el proceso de lixiviación y extraerse los metales de interés, el remanente de metales que se enlazan se descarga como colas o efluentes mineros, en su mayoría en forma de cianuro wad.

II.2.3.2 Complejos Disociables en Medio Ácido Fuerte (SAD)

En la misma forma que se generan enlaces de fácil descomposición en medio ácido, también se producen complejos que se resisten a la disociación debido a su gran estabilidad conocidos como cianuros fuertes o SAD por sus siglas en inglés (*strong acid dissociable*), siendo el oro, hierro, cobalto y mercurio los que componen esta categoría con la siguiente formulación: $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$. Es por la estabilidad del complejo de oro que se emplea el cianuro como solvente ejemplar en la lixiviación.

II.3 Efectos del cianuro a la salud y al medio ambiente

El cianuro es extremadamente tóxico para las plantas y los animales por su acción biológica como inhibidor enzimático no específico; capaz de inhibir la anhidrasa carbónica y la citocromooxidasa bloqueando la producción de ATP e inducir la hipoxia celular. Debido a su capacidad de formar complejos con los metales, su toxicidad recae al unirse al ion férrico de la citocromooxidasa en la mitocondria e interrumpir el uso del oxígeno por las células, condicionando a que la saturación de oxígeno en la sangre venosa y arterial sea igual generando hipoxia. Adicionalmente, el cianuro se liga al 2% de la metahemoglobina presente en el organismo. (Ramírez, 2010)

Según Bejarano y Chávez (2014), existen otras enzimas que también quedan inhibidas por el cianuro. El succinato deshidrogenasa, el xantino oxidasa, varios catalizadores y peroxidasas y la cobalamina, también conocida como vitamina B12. La supresión que se genera en los circuitos metabólicos y la activación de

mecanismos de defensa dan lugar a efectos adversos en diversos órganos y a la reducción de capacidad el organismo para sobrevivir y reproducirse.

La exposición a cianuro ocurre en variedad de ocupaciones, que van de la metalurgia a la industria de plásticos y a los bomberos. La población general se puede exponer al cianuro por inhalación de aire ambiental contaminado, ingestión de agua contaminada o alimentos, como la yuca, raíz liliácea alimenticia que contiene glucósidos cianogénicos que cuando se metabolizan en vivo liberan el núcleo funcional $-C\equiv N$. (Ramírez, 2010)

La dosis letal media de cianuro libre para los seres humanos varía en concentraciones de 50 a 200mg, produciéndose la muerte al cabo de una hora. La ingestión de 10mg o menos de cianuro libre por día no se considera tóxica y la ingestión continuada a largo plazo de 5mg por día ha demostrado no tener efectos adversos. Por exposición respiratoria al cianuro de hidrógeno en forma de gas, la muerte ocurre en un lapso de 10 a 60 minutos para concentraciones de 100-300 partes por millón. (Bejarano & Chávez, 2014)

La LC_{50} (concentración letal que provocaría la muerte al 50% de una población que se exponga durante cierto tiempo a la sustancia en cuestión) para la absorción de cianuro libre es del orden de 100mg de cianuro por 1 kilogramo de peso del cuerpo.

Bejarano & Chávez también indican que la toxicidad de los complejos cianurados metálicos protagoniza el mayor motivo de alerta en las aguas residuales de cianuración debido a la susceptibilidad de estos compuestos para descomponerse fotolíticamente produciendo iones de cianuro libre.

CAPÍTULO III TRATAMIENTO DE SOLUCIONES CIANURADAS

Las soluciones cianuradas corresponden a aquellas que se originan durante el proceso de lixiviación tras la extracción de los metales de interés y posteriormente son descargadas en conjunto a otros efluentes de las actividades mineras hacia fuentes hídricas. Estas soluciones pasan por una etapa de tratamiento previo a su descargo a las presas de colas que consiste en la degradación o detoxificación de las especies cianuradas que quedan presente, tales como el cianuro libre y los complejos metálicos cianurados. (Mudder, Botz & Smith, 2001)

Los métodos de tratamiento de efluentes cianurados constituyen procesos químicos que actúan por medio de la oxidación del cianuro transformándolo a sustancias menos tóxicas y más estables, tales como: cianatos, tiocianatos, amoníaco, nitratos, nitritos, carbonatos y dióxido de carbono. A continuación, se describen los mecanismos de detoxificación más reconocidos y empleados en la industria minera.

III.1 Degradación natural

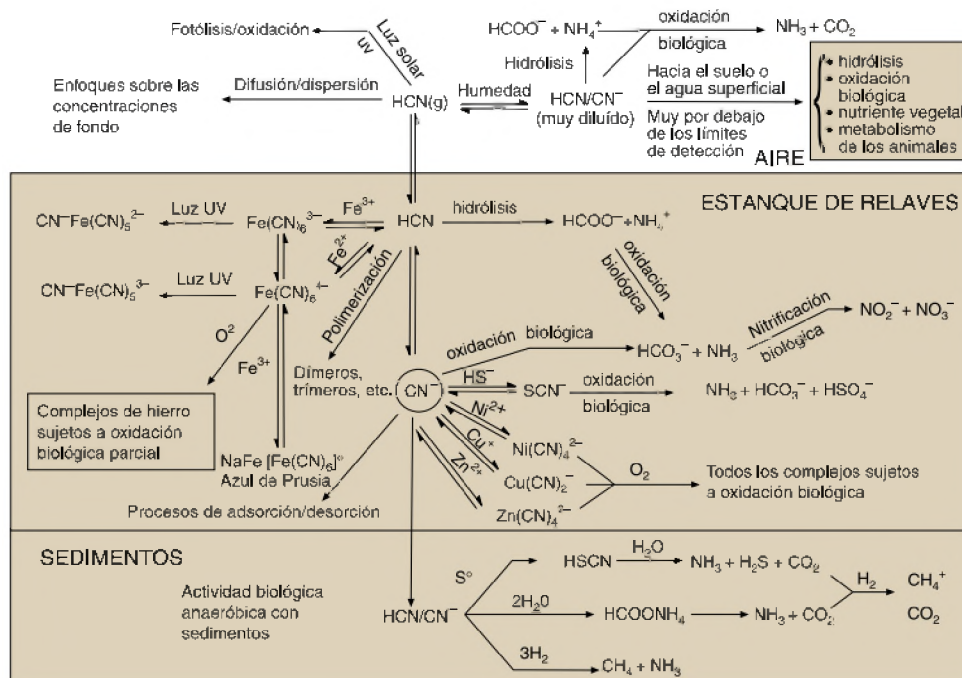
El método más sencillo para tratamiento de cianuro es la degradación natural en las presas de colas, este corresponde a una reducción en la concentración por la interacción de varios procesos como la volatilización, hidrólisis, fotodegradación, disociación, oxidación química y bacteriológica y precipitación.

Algunos de los factores que pueden intervenir en la degradación natural son: el pH, el cual al reducirse puede resultar en la liberación de cianuro en la atmósfera a través de la formación de HCN; la temperatura, su aumento acelera la

descomposición de especies cianuradas poco estables; aireación, el exceso de aire desplaza el cianuro de hidrógeno favoreciendo su salida de la solución hacia la atmósfera; radiación UV, cuanto mayor es la intensidad de la luz ultravioleta, más oxígeno se oxida a ozono, que ataca las especies de cianuro y libera el gas HCN; concentración de cianuro y sus especies, impactando en el tiempo que tomaría una solución altamente concentrada en oxidarse y la estabilidad de las especies que se encuentren.

Según menciona Vargas (2016) a pesar de su efectividad, bajos costos de capital y operación, la cinética de los procesos que se realizan hace que la degradación natural sea inapropiada para las grandes industrias, aunque se puede emplear como etapa de pretratamiento.

Figura 2. El ciclo del cianuro.



Fuente: Mudder, Botz & Smith (2001). "Química y tratamiento de residuos de cianuración".

III.2 Cloración alcalina

Uno de los procesos químicos oxidativos más antiguos es la cloración alcalina, también conocida como cloración a punto de ruptura. Consiste en el suministro de cloro gaseoso (Cl_2), o como solución concentrada de hipoclorito de sodio ($NaOCl$) o hipoclorito de calcio ($Ca(OCl)_2$) a un reactor con agitación que contiene la solución de relaves. La reacción ocurre en dos pasos, donde el cianuro primero se convierte a cloruro de cianógeno ($CNCl$), este luego se transforma en cianato (OCN^-). (Álvarez, 2005)

Las reacciones principales se resumen en las siguientes ecuaciones:



Un medio alcalino es requerido ya que el cianógeno puede volatilizarse de la solución como un gas irritante cuando reacciona en medio ácido. Por lo tanto, se agrega cal para mantener la solución en un pH de 10.5 a 11.5. Este aumento de pH asegura que el cloruro de cianógeno reaccione rápidamente a cianato, es importante conseguir que se realice este segundo paso, debido a que el cianógeno es tóxico y carcinógeno comprobado. El exceso de cloro reacciona con los cianatos para formar amoníaco, que a su vez puede descomponerse produciendo gas nitrógeno. Una vez completadas las reacciones mencionadas la solución es enviada a la presa de almacenamiento de colas o puede someterse a un proceso de decloración antes de su eliminación.

A diferencia de otros procesos de destrucción de cianuro, la cloración puede eliminar por completo otros productos que se generan en la detoxificación del cianuro como el amoníaco y no requiere cobre como catalizador. A pesar de estas ventajas,

la cloración alcalina es rara vez utilizada por su alto costo y riesgos a la salud implicados.

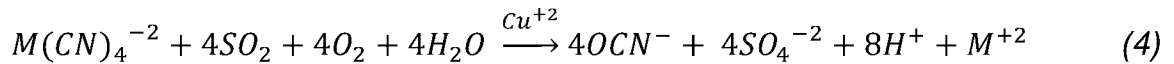
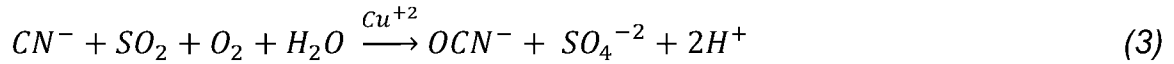
III.3 INCO SO₂/Aire

Un método común para la destrucción del cianuro en lodos o soluciones es mediante la adición de dióxido de azufre (SO₂) y aire. Este proceso se conoce originalmente por el nombre de la compañía que lo patenta en 1984, la International Nickel Company (INCO). El proceso INCO se basa en la conversión del CN libre y CN WAD a cianato utilizando una mezcla de SO₂ y aire en presencia de un catalizador de cobre soluble a un pH controlado. En este método los cianuros complejos de hierro se reducen al estado ferroso y precipitan como complejos insolubles de cobre-hierro-cianuro; los metales residuales liberados de los cianuros WAD se precipitan en forma de hidróxidos. (Mudder, Botz & Smith, 2001)

Un tanque de reacción agitado se utiliza para mezclar el SO₂ y el aire en la solución de cola. Estequiométricamente, el proceso requiere alrededor de 2.5 gramos de SO₂ para oxidar 1 gramo de cianuro WAD, pero en la práctica el uso real oscila entre 3.0 y 5.0 gramos de SO₂ por gramo de cianuro WAD. El dióxido de azufre que se añade al tanque puede obtenerse por fundición y posterior gasificación de azufre sólido, o por medio del metabisulfito de sodio (Na₂S₂O₅) o sulfito de sodio (Na₂SO₃). (Oleson, Lin & Walsh, 2005).

El aire se agrega mediante lanzas de rociado o un anillo, comúnmente llamado gorro chino; por lo general, el aire se regula por medio de un medidor de flujo másico que se encuentra en la línea de suministro de aire.

Las principales reacciones de oxidación se resumen en las siguientes ecuaciones:



El cianuro libre y los complejos son oxidados a cianato en un rango de pH de 8 a 10. (Devuyt et al, 1989). Según Mudder et al. (2001), el pH ideal debe determinarse experimentalmente, ya que las reducciones máximas de cianuro y metales ocurren a diferentes valores de pH. Por otro lado, también comenta que la temperatura tiene poco efecto en el rendimiento del proceso entre 50°C u 60°C.

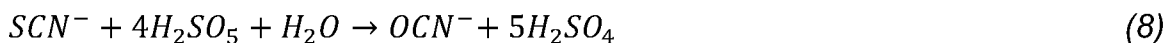
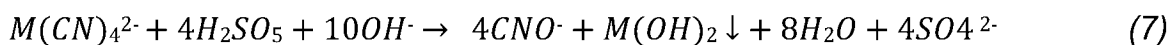
III.4 Ácido de caro

El ácido de Caro, también conocido como ácido peroximonosulfúrico (H_2SO_5), es un agente oxidante que se emplea en el tratamiento de lodos cianurados por su elevada velocidad de oxidación, eficacia en soluciones claras como lodos, y al igual que la cloración, no requiere uso de catalizadores de cobre. Es eficaz en la destrucción de tiocianatos y algunas especies de cianuros fuertes. El ácido de Caro se forma al reaccionar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 50% con ácido sulfúrico (H_2SO_4) >95% (Vargas, 2016). La formación del ácido de Caro se representa en la reacción siguiente:



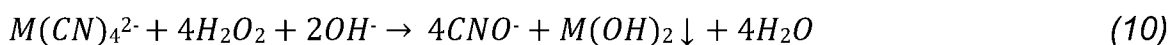
Este reactivo es altamente inestable, por lo que debe prepararse en el sitio y usarse de forma inmediata. Su formación se genera a través de una reacción

exotérmica, por lo que la mezcla del peróxido y el sulfúrico debe realizarse en un recipiente cerrado y aislado, generalmente en un reactor de bloque de teflón. Requiere la presencia de una base como la soda cáustica o cal, que se añade para neutralizar el ácido sulfúrico que se produce y mantener el pH entre 9 a 9.5; al mismo tiempo el ácido de caro se añade al lodo cianurado en un recipiente de reacción agitado donde el cianuro reacciona para formar especies de cianato menos tóxicas. La reacción se resume en las siguientes ecuaciones (Breuer, Jeffery & Meakin, 2011):



III.5 Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante que se considera industrialmente como alternativa a otros reactivos utilizados para la destrucción de cianuro WAD. Este proceso no requiere adición de aire y se usa comúnmente en soluciones de relaves que se han separado de los sólidos debido a su dificultad de adaptarse al tratamiento de lodos, esto por los irregulares requerimientos de peróxido cuando hay sólidos presentes (Logsdon, Hagelstein & Mudder, 2001). Se puede usar como una etapa posterior a otro tratamiento primario de detoxificación de cianuro por su buen desempeño en la oxidación de soluciones de bajas concentraciones de cianuro total. La química del tratamiento con peróxido se puede describir mediante las siguientes reacciones:



El pH óptimo para la reacción se ubica entre 8.5 y 10. El tiempo requerido varía según la concentración inicial de cianuro WAD y las dosis de cobre y peróxido, oscila entre unos 30 minutos a 3 horas. Se usa un catalizador de cobre soluble para aumentar la velocidad de reacción. El catalizador puede ser cobre presente en solución como resultado de la etapa de la extracción de oro y plata, o puede agregarse como una solución de cobre reactivo. El sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se suele utilizar para producir una solución de cobre del 10-20% de la concentración inicial de cianuro WAD. En ausencia del catalizador de cobre, la oxidación igual puede llevarse a cabo, pero a un ritmo relativamente lento. El uso teórico del peróxido de hidrógeno para la oxidación de cianuros libres es de 1.31 gramos por gramo de cianuro oxidado. Este proceso no tiene preferencia hacia los tiocianatos, sin embargo, alrededor del 10 al 15% se oxida durante el tratamiento con peróxido. Independientemente de los rangos establecido en los parámetros de la reacción, el período de reacción, la concentración de cobre y la dosis del agente oxidante se determinan empíricamente a través de la experimentación. (Smith et al., 2001)

CAPÍTULO IV COBRE COMO CATALIZADOR

El cobre como catalizador se puede emplear de diferentes formas y presentaciones, dentro de las cuales están:

IV.1 Sulfato de cobre pentahidratado

El sulfato de cobre es la sal de ácido sulfúrico y del cobre, que se forma en el segundo grado de oxidación de este. Es una sustancia cristalina e inodora que absorbe agua de una manera muy efectiva. El compuesto, sulfato de cobre (II) anhidro, es blanco y cambia de color a azul solamente cuando se combina con moléculas de agua. Si bien el metanol puede disolverlo, su forma anhidra no tiene la misma solubilidad que el etanol. La naturaleza altamente cáustica e higroscópica del sulfato de cobre (II) lo convierte en una sustancia extremadamente tóxica, peligrosa y no biodegradable. (Galwey & Brown, 1999)

El sulfato de cobre pentahidratado, de fórmula $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se diferencia del sulfato de cobre (II) anhidro solo en que posee cinco moléculas de agua en su composición. Este se caracteriza por ser una fuente importante de malestar para los seres vivos, por su claridad en el cristal azul y porque no se puede biodegradar.

Según Galwey y Brown, dentro de las aplicaciones de este compuesto se pueden encontrar:

- Pruebas simples para identificar las moléculas de agua en el alcohol.
- El proceso de secado y eliminación de moho de varias superficies.

- Fabricación de pinturas y productos químicos para la construcción y detergentes.

IV.2 Carbón activado impregnado

El carbón activado es un adsorbente muy eficaz y versátil, esto debido a la distribución y el tamaño de sus poros. La eliminación de impurezas de gases y líquidos es su principal aplicación, lo que ha sido probado a través de la adsorción. El tipo de fuerzas físicas de Van der Waals puede atrapar moléculas de la fase gaseosa o líquida en la superficie del carbón activado, lo que lleva a una alta concentración en su superficie. (Chang & Goldsby, 2017)

Como catalizadores ácidos son excelentes, ya que son fáciles de convertir con una inversión económica sostenible, este se puede impregnar de sulfato de cobre y cobre metálico. Se oxida en presencia de agua favoreciendo la formación de grupos oxigenados e hidrogenados (carboxilos).

IV.3 Cobre metálico granular

El cobre se caracteriza por ser blando, maleable, dúctil y por tener una elevada conductividad eléctrica y térmica. La mayor parte de la versatilidad del cobre se debe a su capacidad para llevar a cabo tres procesos químicos diferentes: catálisis ácida de Lewis, transferencia de un electrón y reacciones de transferencia de dos electrones. (Moga T.G., 2012)

Como catalizador, el cobre metálico, bajo condiciones no drásticas, produce rendimientos eficientes y es relativamente resistente al envenenamiento que perjudicaría a otros catalizadores lo cual lo hace una alternativa atractiva frente al paladio.

CAPÍTULO V MARCO LEGAL

La gestión de residuos mineros en la República Dominicana se regula bajo el cumplimiento legal de la siguiente norma:

La Ley Minera de la República Dominicana, No.146. Título VIII, de la Protección del Medio Ambiente y del Uso de Aguas establece en su Artículo 133: “Los residuos de la explotación y beneficio de sustancias minerales se depositarán en terrenos propios del concesionario, y las descargas fluidas de las plantas que se arrojen a la atmósfera o a una vía fluvial, irán desprovistas de toda sustancia que pueda contaminar el aire o las aguas en forma y cantidad perjudiciales para la vida animal y vegetal”.

En su Artículo 134 indica: “Los concesionarios tendrán derecho a usar las aguas que discurren libremente por sus concesiones, ya sea para producir fuerza hidráulica o para cualquier otro uso aplicable a la exploración y beneficio de sustancias minerales, con la obligación de restituir las a su cauce después de usarlas, adecuadamente purificadas o libres de sustancias nocivas para la vida animal o vegetal de la región”.

Los niveles de cianuro presentes en la descarga de residuos mineros dirigidos a una presa de colas o a los efluentes que se envían nuevamente a recursos hídricos del entorno se establecen bajo los siguientes códigos y normativas ambientales.

El Código Internacional de Gestión del Cianuro (ICMC), es una de las primeras normas y programas de certificación del sector minero que promueve el desempeño de buenas prácticas para el manejo responsable del cianuro que se transporta y utiliza para la recuperación del oro y la plata, así como en las soluciones de lixiviación y los relaves de las plantas de extracción de estos metales con el fin de mejorar la

protección de la salud humana y reducir el potencial de impactos ambientales. El Código especifica límites de concentración inferiores a 50ppm de CN WAD en las instalaciones de almacenamiento de relaves, 0.5ppm de CN WAD y 0.022ppm de CN⁻ para descargas hacia aguas superficiales. Las plantas certificadas se comprometen a implementación de los Estándares de Práctica del Código y a la auditoría de sus operaciones por parte de un tercero que avale el cumplimiento de los límites impuestos.

En la República Dominicana los valores máximos de Cianuro permisibles para descargas industriales de minería metálica a las aguas superficiales son: 0.5ppm de CN WAD, 0.1 ppm de CN⁻ y 1.0ppm de CN Total. (Norma Ambiental sobre Control de Descargas a Aguas Superficiales, Alcantarillado Sanitario y Aguas Costeras, 2012).

SEGUNDA PARTE
MARCO METODOLÓGICO

CAPÍTULO VI METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

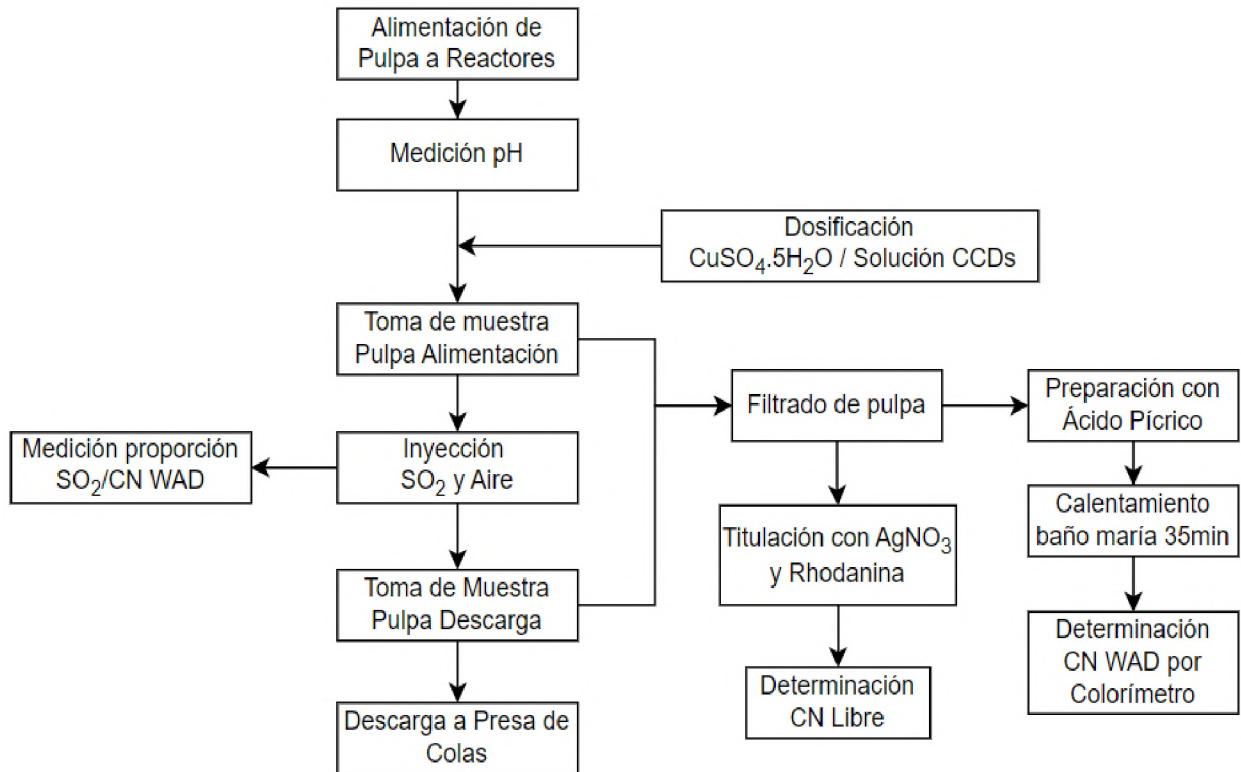
El estudio de este proyecto se basa en un método mixto, teórico- experimental con el objetivo de evaluar la mejor fuente de cobre (Cu^{+2}) como catalizador entre el sulfato de cobre sólido y el cobre en solución que se genera tras el proceso de lavado de metales previo a la lixiviación en una serie de decantadores contracorriente. La evaluación se realiza a través del impacto en la dosificación de dióxido de azufre en el sistema por medio de la utilización del Método INCO para tratamiento de soluciones cianuradas.

A través de la observación, medición y análisis de los datos obtenidos en los análisis de laboratorio, se determina la viabilidad operacional y financiera del empleo del cobre como reactivo en la oxidación del cianuro.

VI.1 Procedimiento y configuración experimental

Para los fines del estudio las pruebas experimentales se desarrollan en dos reactores de agitación y flujo continuo configurados en paralelo. El suministro de dióxido de azufre al circuito está ajustado a una proporción de 5g SO_2 por gramo de CN WAD. El cobre es añadido a una concentración ideal de 10 gramos por metro cúbico de solución en forma de sulfato de cobre preparado o desde el sobrenadante de los decantadores en contracorriente (CCD O/F). Bajo las condiciones mencionadas la planta cuenta con la capacidad de tratar 150mg/L de cianuro total y descargar menos de 5ppm de CN WAD. La proporción teórica de dióxido de azufre y cianuro se determina por cálculo estequiométrico.

VI.2 Diagrama de flujo del proceso de destrucción de cianuro por método INCO y determinación de cianuro

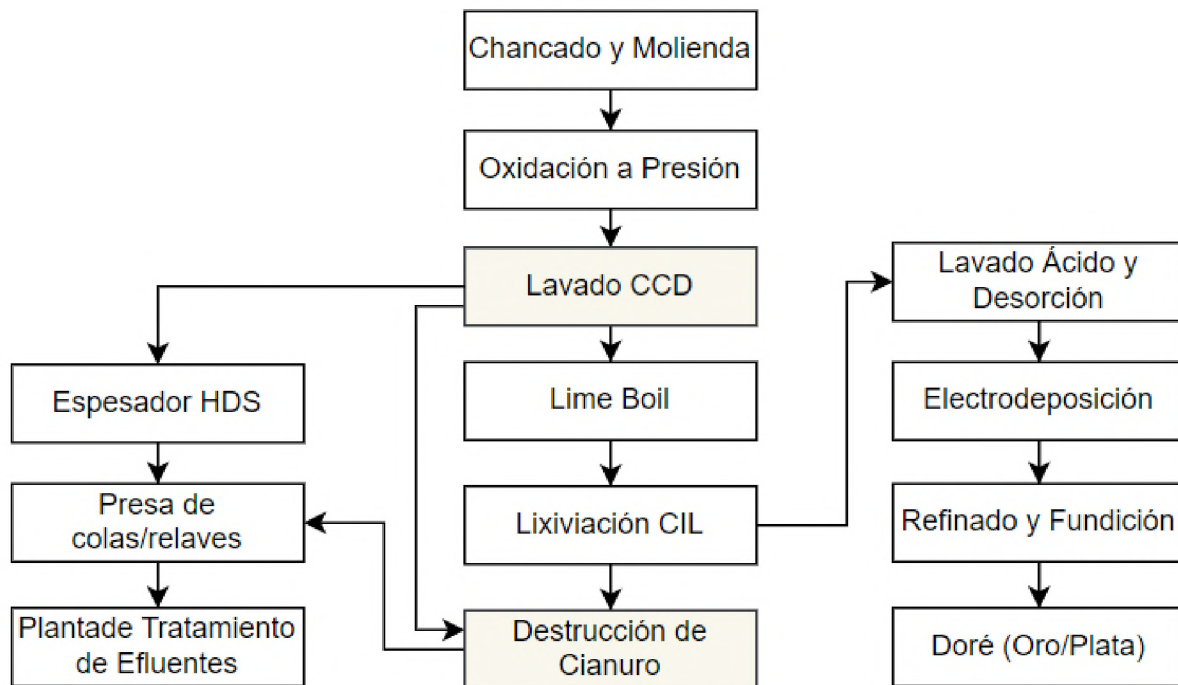


Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

En el diagrama se indica la etapa en la que se realiza la dosificación de sulfato de cobre como catalizador, los pasos a realizar para los análisis de concentración de cianuro libre y cianuro disociable en medio ácido débil (WAD).

VI.3 Diagrama general del proceso de extracción de Oro y Plata

En el siguiente diagrama se encuentran reflejadas las etapas correspondientes al proceso de extracción de oro y plata de la industria minera donde se realizan las pruebas. Es a través del “Lavado CCD” de los decantadores en contracorriente donde se obtiene la solución enriquecida de cobre que por modelo sugerido se añade a los reactores de “Destrucción de Cianuro”.



Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). “Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador”

VI.4 Dosificación de Cobre

La adición de sulfato de cobre sólido se efectúa con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al ser la forma de reactivo catalizador en disposición de la planta, la dosificación se realiza a un flujo máximo de $2\text{m}^3/\text{h}$ en un tanque distribuidor que alimenta a ambos reactores.

La adición de cobre proveniente de la solución ácida descargada de los decantadores se adiciona según el cobre sugerido por modelo por medio del flujo disponible desde los CCDs, el flujo entrante a los reactores de destrucción, la concentración de WAD entrante, el objetivo de cobre deseado y la capacidad máxima de WAD que la planta puede tratar según diseño.

VI.5 Determinación de Cianuro Libre

Para la determinación de cianuro libre en las soluciones muestreadas durante el experimento se emplea el análisis por titulación con nitrato de plata. Por medio de la reacción de formación de complejo cianurado de plata se determina estequiométricamente el factor de cálculo para conocer la concentración de cianuro.

En laboratorio se toman alrededor de 300 mililitros de muestra de slurry para analizar. Se filtra y transfiere una alícuota de 25mL de solución clara a un beaker. Se añaden 3 gotas de indicador rhodanina, la cual tornará la solución a una coloración amarilla. Se valora la solución con nitrato de plata, AgNO_3 1.6325 g/L como titulante hasta llegar al punto de equivalencia percibido por el cambio de color a rosado claro.

Con el volumen de titulante gastado se calcula la concentración de cianuro libre multiplicando por veinte, el resultado se presenta en partes por millón (ppm).

VI.6 Determinación de Cianuro WAD

Para la determinación de cianuro WAD en las soluciones muestreadas durante el experimento se emplea el método colorimétrico con ácido pícrico.

Se toman 300mL de slurry para analizar. Se filtra y transfiere 10mL de solución clara a un matraz aforado de 100mL asegurando que la solución esté libre de cualquier partícula o sedimento para evitar falsas lecturas en la medición. Al matraz se añaden 25mL de ácido pícrico y 40 mL de agua destilada, de esta forma se tienen 75mL de solución preparada. Se calienta la muestra a baño maría durante 35 minutos, luego se deja enfriar y se completa el volumen restante en el aforado con agua destilada.

Mezclada la solución se toma una alícuota de 15mL y se traspasa a una celda especial que es insertada en el colorímetro. El valor obtenido por la lectura del equipo se multiplica por el factor de dilución, el cual corresponde al volumen total entre el volumen de la muestra. De esta forma el resultado de la medición del colorímetro se multiplica por 10 y se obtiene la concentración de CN WAD en partes por millón.

VI.7 Estimación del impacto económico

Con fines de estimar la viabilidad operacional y económica del uso del cobre y la fuente más factible del mismo en la planta de destrucción de cianuro donde se lleva a cabo el proyecto, se registra la variación de consumo de azufre prilado y sulfato de cobre pentahidratado utilizados durante la fase experimental, se rastrea el consumo en condiciones previas a la experimentación a través de data histórica de la planta y se pondera al costo de los reactivos en el mercado actual.

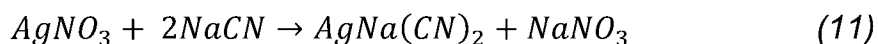
TERCERA PARTE
CÁLCULOS Y RESULTADOS

CAPÍTULO VII CÁLCULOS

VII.1 Cálculos Estequiométricos

Para la determinación de la concentración de cianuro libre por titulación volumétrica haciendo uso de Nitrato de Plata a una concentración de 1.6325 g/L y una alícuota de 25 mL de muestra se realiza el siguiente cálculo utilizando la reacción 11.

VII.1.1 Cálculo concentración de cianuro libre en su determinación por titulación



En función a la fórmula de Normalidad de una solución:

$$\#meq NaCN = \#meq AgNO_3, \text{ miliequivalentes en gramos}$$

$$m_{NaCN} = N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} \cdot (P_{eq_{NaCN}} \cdot 2); \text{ gramos}$$

$$m_{NaCN} = \frac{m_{AgNO_3}}{P_{eq_{AgNO_3}} \cdot V_{solucion}} \cdot V_{AgNO_3} \cdot \left(\frac{49}{1000} \cdot 2 \right), \text{ gramos}$$

$$m_{NaCN} = \frac{m_{AgNO_3}}{169.8(1L)} \cdot V_{AgNO_3} \cdot 0.098, \quad \text{gramos} \times 1000 \frac{mg}{gr}$$

$$m_{NaCN} = m_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} \cdot \left(\frac{98}{169.8} \right), \text{ miligramos}$$

Expresando en partes por millón:

$$ppm_{NaCN} = \frac{m_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{muestra}} \cdot \left(\frac{98}{169.8} \right), mg/L$$
$$ppm_{CN^-} = \frac{m_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{muestra}} \cdot \left(\frac{98}{169.8} \right) \cdot \left(\frac{26}{49} \right), mg/L$$

Donde $m_{AgNO_3} = 1.6325 \text{ g}$ y $V_{muestra} = 25 \text{ ml}$:

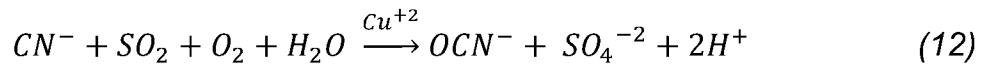
$$ppm_{CN^-} = \frac{1.6325 V_{AgNO_3}}{0.025} \cdot \left(\frac{98}{169.8} \right) \cdot \left(\frac{26}{49} \right)$$
$$ppm_{CN^-} = V_{AgNO_3} \cdot 20, mg/L$$

Leyenda:

- $\#meq NaCN$, miliequivalente en gramos de Cianuro de Sodio.
- $\#meq AgNO_3$, miliequivalente en gramos de Nitrato de Plata.
- m_{NaCN} , masa en gramos de Cianuro de Sodio.
- N_{AgNO_3} , normalidad del Nitrato de Plata.
- V_{AgNO_3} , volumen de Nitrato de Plata consumido.
- $V_{muestra}$, volumen de muestra a determinar.
- m_{AgNO_3} , masa en gramos de Nitrato de Plata.
- Peq_{AgNO_3} , peso equivalente de Nitrato de Plata.
- ppm_{CN^-} ; concentración en partes por millón de cianuro libre.

VII.1.2 Cálculo dióxido de azufre requerido por reacción

A través de la reacción 12 de oxidación de cianuro correspondiente al método INCO se conoce el consumo de dióxido de azufre sugerido estequiométricamente para operación de la planta. Sin embargo, la proporción de dióxido de azufre ajustada en planta se maneja en exceso a 5g SO₂ por g de cianuro con fines de asegurar el suministro requerido en reacción.



Donde la proporción es: $R = \frac{m_{SO_2}}{m_{CN^-}}$; $m_{SO_2} = R \cdot m_{CN^-}$

Relación molar $n_{SO_2}/n_{CN^-} = 1:1$ según la reacción anterior,

$$\frac{m_{SO_2}}{m_{CN^-}} = \frac{n_{SO_2} \cdot PM_{SO_2}}{n_{CN^-} \cdot PM_{CN^-}}$$

$$\frac{m_{SO_2}}{m_{CN^-}} = \frac{(1)(64)}{(1)(26)}$$

$$\frac{m_{SO_2}}{m_{CN^-}} = 2.46 \text{ gSO}_2/\text{gCN}^-$$

Leyenda:

- R , proporción de masa de dióxido de azufre y cianuro.
- m_{SO_2} , masa en gramos de dióxido de azufre.
- m_{CN^-} , masa en gramos de cianuro.
- n_{SO_2} , moles de dióxido de azufre.
- n_{CN^-} , moles de cianuro.
- PM_{SO_2} ; peso molecular del dióxido de azufre.
- PM_{CN^-} , peso molecular del cianuro.

Por medio de la reacción 13 de formación de dióxido de azufre se determina estequiométricamente el consumo de azufre requerido.

Relación molar $n_S/n_{SO_2} = 1:1$ según la siguiente reacción,



$$\frac{m_S}{m_{SO_2}} = \frac{(1)(36)}{(1)(64)}$$

$$\frac{m_S}{m_{SO_2}} = 0.5 \text{ gS/gSO}_2$$

Leyenda:

- m_S , masa en gramos de azufre.
- m_{SO_2} , masa en gramos de dióxido de azufre.

VII.2 Modelo de cobre sugerido utilizando solución de los CCDs

El cobre sugerido haciendo uso de la solución de los decantadores para llevar a cabo la reacción se mide a través del siguiente modelo de adición elaborado:

$$\text{Flujo CCDs } (m_3/h) = \frac{\text{Flujo Detox } (m_3/h) \cdot \text{WAD Detox } (g/m_3)}{\text{Cu CCD } (g/m_3)} \cdot \frac{10}{150}$$

Donde:

- Flujo CCDs, solución rica en cobre proveniente de los CCDs.
- Flujo Detox, slurry cianurado entrando a los reactores de la planta de Destrucción de Cianuro.
- WAD Detox, concentración de cianuro WAD que alimenta la planta de Destrucción de Cianuro.
- Cu CCD, concentración de cobre que proviene de los CCDs.
- 10: Ideal de cobre como catalizador (ppm) en la planta.
- 150: Concentración máxima de cianuro WAD (ppm) que trata la planta según diseño.

CAPÍTULO VIII RESULTADOS Y ANÁLISIS

VIII.1 Pruebas con adición de Sulfato de Cobre Pentahidratado.

Para llevar a cabo las pruebas, se realiza la adición de sulfato de cobre previamente preparado a través del distribuidor de la planta con un intervalo de 2 horas por muestreo.

Tabla 1. Parámetros medidos durante dosificación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

| | Flujo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | CN WAD entrando a Detox | CN WAD descarga a colas | CN- entrando a Detox | pH Entrante | pH Saliente | SO_2 / CNWAD |
|----------|--|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|--------------------------|
| Muestreo | m ³ /h | ppm | ppm | ppm | pH | pH | kg/kg |
| 1 | 0.02 | 87.3 | 4.1 | 17 | 10.2 | 9.6 | 7.20 |
| 2 | 0.01 | 83.0 | 3.4 | 18 | 10.4 | 9.6 | 7.05 |
| 3 | 0.00 | 89.8 | 7.1 | 20 | 11.2 | 9.8 | 6.68 |
| 4 | 1.74 | 78.4 | 6.0 | 22 | 11.2 | 9.8 | 7.72 |
| 5 | 1.75 | 81.3 | 4.3 | 18 | 11 | 9.9 | 8.14 |
| 6 | 1.77 | 75.1 | 2.3 | 16 | 10.8 | 10.1 | 8.42 |
| 7 | 1.75 | 41.9 | 0.0 | 13 | 10.8 | 10.1 | 14.82 |
| 8 | 1.69 | 40.3 | 0.0 | 12 | 10.7 | 10.1 | 13.35 |
| 9 | 1.66 | 42.4 | 0.0 | 12 | 10.7 | 10.0 | 12.63 |
| 10 | 0.42 | 46.1 | 0.0 | 15 | 10.6 | 10.0 | 11.33 |
| 11 | 0.02 | 42.2 | 0.0 | 16 | 10.3 | 9.7 | 10.94 |
| 12 | 0.02 | 42.1 | 0.0 | 14 | 10.3 | 9.7 | 11.90 |
| 13 | 0.00 | 114.3 | 3.3 | 22 | 10.4 | 9.8 | 3.82 |
| 14 | 0.01 | 98.2 | 4.0 | 22 | 10.4 | 9.8 | 4.40 |
| 15 | 0.00 | 96.0 | 4.0 | 24 | 10.6 | 9.9 | 5.61 |
| 16 | 0.00 | 95.1 | 2.1 | 23 | 10.5 | 10.1 | 5.66 |
| 17 | 0.00 | 95.0 | 2.1 | 20 | 10.5 | 10.1 | 5.68 |
| 18 | 1.38 | 72.9 | 0.0 | 19 | 10.4 | 10.3 | 6.76 |
| 19 | 1.36 | 50.8 | 0.0 | 18 | 10.2 | 10.3 | 11.75 |
| 20 | 0.01 | 58.6 | 0.0 | 18 | 10.2 | 10.3 | 16.14 |
| 21 | 0.01 | 68.8 | 0.0 | 16 | 10.2 | 10.3 | 10.13 |
| 22 | 0.00 | 79.0 | 0.0 | 17 | 10.3 | 10.3 | 6.10 |
| 23 | 0.00 | 79.0 | 0.0 | 20 | 10.4 | 10.3 | 6.57 |

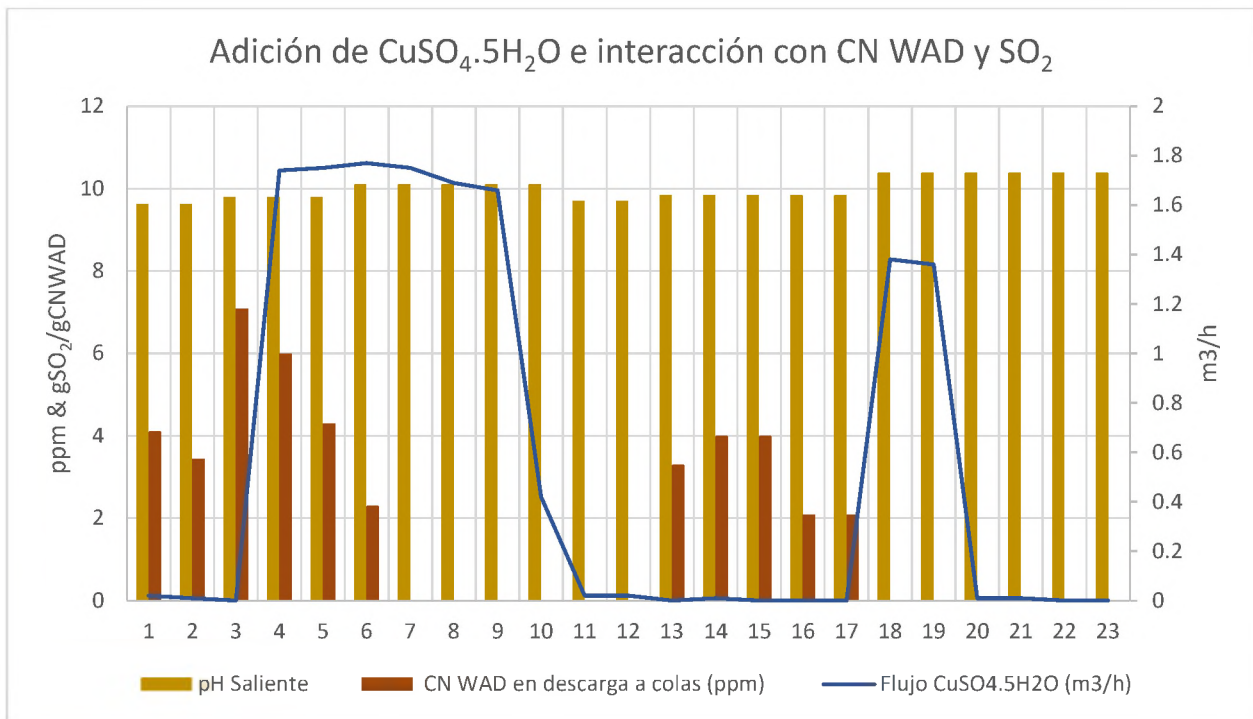
Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

Las concentraciones de cianuro descargadas a la presa se mantienen en cumplimiento de los límites definidos por el ICMC y la Norma Ambiental Sobre Control de Descargas, Art.13. Referir resultados en la sección de Anexos XI.4.

No se observan cambios significativos en el pH del material descargado relacionados a la adición de la solución de cobre.

La descarga de cianuro WAD medida durante las pruebas y su interacción con la solución de sulfato de cobre preparado se refleja en la siguiente gráfica:

Figura 3. Dosificación Sulfato de Cobre Pentahidratado y comportamiento concentración de cianuro.

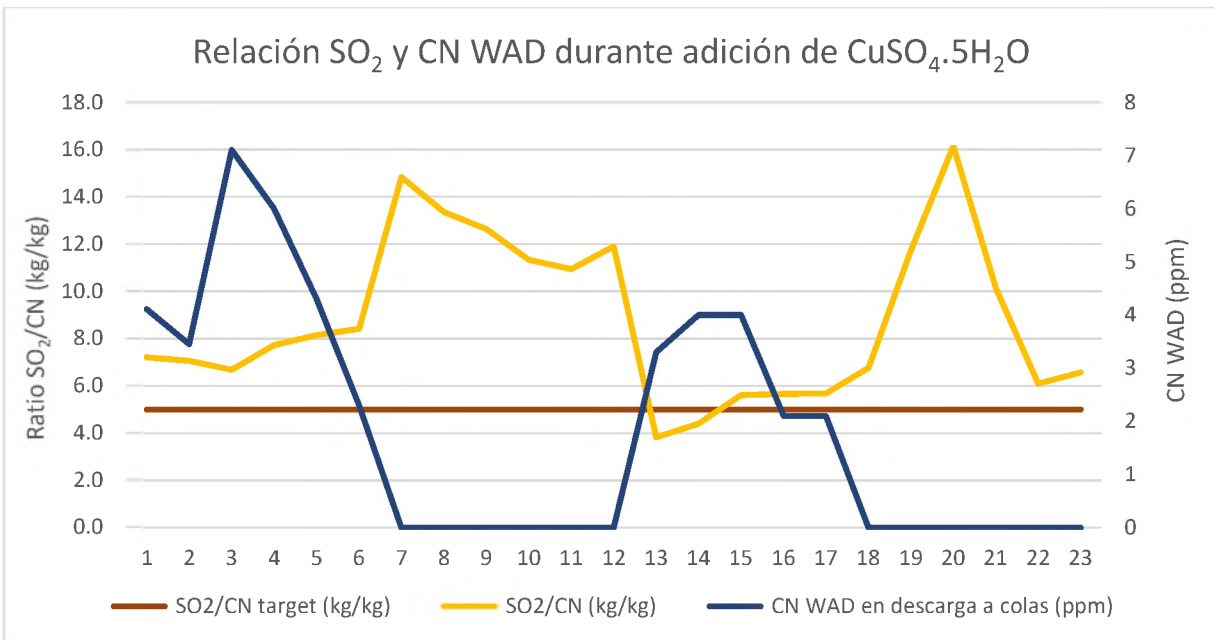


Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

Durante las pruebas realizadas con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se maneja un flujo máximo de $1.8 \text{ m}^3/\text{h}$ debido a limitaciones de la bomba e incrustaciones en la línea vertical que alimenta al distribuidor. En la primera mitad del muestreo se observa una disminución en la concentración de cianuro WAD durante la presencia del flujo y un incremento en su concentración durante el período intermedio donde la solución no fue añadida; sin embargo, durante la etapa final del muestreo el comportamiento del cianuro se mantiene independiente al flujo manejado.

La proporción obtenida entre el dióxido de azufre consumido por cianuro presente durante las pruebas se obtiene del flujo de azufre fundido. La interacción de esta proporción con el cianuro, y el consumo ideal recomendado se visualiza en la siguiente gráfica:

Figura 4. Relación dióxido de azufre y cianuro utilizando sulfato de cobre.



Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

La relación dióxido de azufre y cianuro proyectan una tendencia inversa en la etapa de prueba, especialmente visibles durante la reducción de la proporción con fines de alcanzar el objetivo de 5kg/kg; esta interacción refleja que la presencia de solución de cobre no tuvo un impacto en el consumo de azufre realizado en el circuito con fines de mantener la oxidación de CN WAD en su totalidad.

VIII.2 Pruebas con adición de Solución Rica en Cobre proveniente de los CCDs

Para las pruebas utilizando solución de los decantadores se analiza la concentración de cobre por espectrometría ICP en el laboratorio de ensayos de la planta, se calcula el flujo recomendado a dosificar haciendo uso del modelo de adición elaborado en la sección VII.2, se realiza la adición al circuito recogiendo los resultados leídos por el flujómetro en campo y se analizan las muestras tomadas en intervalos de dos horas.

Tabla 2. Flujos manejados durante pruebas con solución ácida de los decantadores (CCDs)

| | Flujo solución de los CCDs | Concentración de Cu ⁺² en solución de los CCDs | Flujo CCDs recomendado | SO ₂ /CN |
|----------|----------------------------|---|------------------------|---------------------|
| Muestreo | m3/h | Ppm | m3/h | kg/kg |
| 1 | 67.34 | 250.6 | 48.98 | 5.33 |
| 2 | 67.03 | 250.6 | 44.87 | 5.82 |
| 3 | 66.65 | 250.6 | 44.65 | 5.85 |
| 4 | 66.42 | 250.6 | 36.84 | 7.09 |
| 5 | 66.43 | 250.6 | 36.11 | 7.23 |
| 6 | 66.84 | 217.5 | 42.59 | 7.10 |
| 7 | 67.28 | 217.5 | 42.78 | 7.16 |
| 8 | 66.87 | 157.5 | 67.89 | 6.19 |
| 9 | 66.71 | 157.5 | 61.90 | 6.59 |
| 10 | 65.30 | 157.5 | 64.55 | 4.53 |
| 11 | 64.86 | 157.5 | 47.73 | 1.38 |
| 12 | 43.62 | 157.5 | 47.21 | 7.89 |
| 13 | 45.93 | 146.2 | 52.27 | 5.40 |
| 14 | 46.14 | 146.2 | 51.24 | 5.33 |
| 15 | 42.56 | 262.9 | 13.74 | 18.29 |
| 16 | 43.25 | 262.9 | 15.22 | 16.50 |
| 17 | 43.06 | 262.9 | 15.23 | 16.49 |
| 18 | 53.11 | 262.9 | 27.05 | 9.29 |
| 19 | 52.99 | 262.9 | 26.31 | 9.55 |
| 20 | 63.21 | 286.4 | 25.02 | 9.22 |
| 21 | 62.78 | 286.4 | 29.71 | 7.83 |
| 22 | 62.37 | 239.7 | 28.48 | 4.67 |
| 23 | 63.02 | 239.7 | 25.70 | 5.16 |
| 24 | 62.49 | 239.7 | 26.55 | 7.98 |
| 25 | 65.80 | 239.7 | 28.36 | 6.34 |
| 26 | 62.81 | 239.7 | 30.64 | 5.75 |
| 27 | 60.07 | 151.5 | 39.06 | 6.54 |
| 28 | 59.38 | 151.5 | 34.54 | 5.80 |
| 29 | 58.26 | 164.7 | 50.41 | 3.41 |
| 30 | 52.49 | 164.7 | 51.75 | 4.88 |
| 31 | 52.28 | 164.7 | 49.41 | 5.37 |
| 32 | 52.59 | 164.7 | 47.93 | 4.14 |
| 33 | 52.47 | 164.7 | 47.08 | 4.29 |
| 34 | 52.42 | 211.8 | 30.44 | 5.20 |
| 35 | 52.34 | 211.8 | 34.26 | 4.20 |

Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

Tabla 3. Parámetros medidos durante dosificación de solución ácida de los CCDs

| | CN WAD entrando a Detox | CN WAD en descarga a colas | CN- entrando a Detox | pH entrante | pH saliente | SO ₂ /CN |
|----------|-------------------------|----------------------------|----------------------|-------------|-------------|---------------------|
| Muestreo | ppm | ppm | ppm | pH | pH | kg/kg |
| 1 | 69.7 | 0.00 | 26 | 10.9 | 9.3 | 5.33 |
| 2 | 68.1 | 0.00 | 25 | 10.9 | 9.3 | 5.82 |
| 3 | 66.0 | 0.00 | 25 | 10.9 | 9.4 | 5.85 |
| 4 | 60.6 | 0.00 | 20 | 10.9 | 9.4 | 7.09 |
| 5 | 61.3 | 0.00 | 22 | 11.0 | 9.5 | 7.23 |
| 6 | 62.1 | 0.00 | 24 | 11.0 | 9.6 | 7.10 |
| 7 | 59.4 | 0.00 | 18 | 11.1 | 9.6 | 7.16 |
| 8 | 70.9 | 0.00 | 26 | 11.2 | 9.5 | 6.19 |
| 9 | 63.5 | 0.00 | 24 | 11.2 | 9.5 | 6.59 |
| 10 | 60.2 | 0.00 | 25 | 11.1 | 9.4 | 4.53 |
| 11 | 55.0 | 0.90 | 30 | 11.0 | 9.4 | 1.38 |
| 12 | 56.0 | 1.05 | 29 | 11.0 | 9.4 | 7.89 |
| 13 | 56.9 | 1.20 | 29 | 11.1 | 9.1 | 5.40 |
| 14 | 64.1 | 0.00 | 26 | 11.2 | 9.1 | 5.33 |
| 15 | 23.0 | 0.00 | 32 | 11.0 | 9.3 | 18.29 |
| 16 | 24.0 | 0.00 | 32 | 11.0 | 9.3 | 16.50 |
| 17 | 29.3 | 0.00 | 33 | 11.1 | 9.4 | 16.49 |
| 18 | 40.0 | 0.00 | 34 | 11.2 | 9.4 | 9.29 |
| 19 | 42.0 | 0.00 | 35 | 11.1 | 9.4 | 9.55 |
| 20 | 44.0 | 0.00 | 34 | 11.1 | 9.4 | 9.22 |
| 21 | 46.0 | 0.80 | 28 | 11.2 | 9.4 | 7.83 |
| 22 | 42.0 | 0.70 | 38 | 10.8 | 9.3 | 4.67 |
| 23 | 38.0 | 0.00 | 38 | 10.8 | 9.3 | 5.16 |
| 24 | 40.1 | 0.40 | 37 | 10.9 | 9.3 | 7.98 |
| 25 | 42.8 | 0.80 | 36 | 11.0 | 9.3 | 6.34 |
| 26 | 47.0 | 0.75 | 36 | 11.0 | 9.3 | 5.75 |
| 27 | 56.0 | 0.70 | 35 | 11.1 | 9.5 | 6.54 |
| 28 | 51.0 | 0.00 | 32 | 11.2 | 9.6 | 5.80 |
| 29 | 48.0 | 1.90 | 34 | 10.9 | 9.6 | 3.41 |
| 30 | 50.0 | 1.40 | 34 | 10.9 | 9.9 | 4.88 |
| 31 | 47.3 | 1.36 | 32 | 10.9 | 9.9 | 5.37 |
| 32 | 44.0 | 0.00 | 28 | 10.0 | 9.9 | 4.14 |
| 33 | 39.5 | 0.00 | 30 | 11.1 | 9.8 | 4.29 |
| 34 | 35.0 | 0.00 | 27 | 11.1 | 9.6 | 5.20 |
| 35 | 38.0 | 0.00 | 20 | 11.0 | 9.6 | 4.20 |

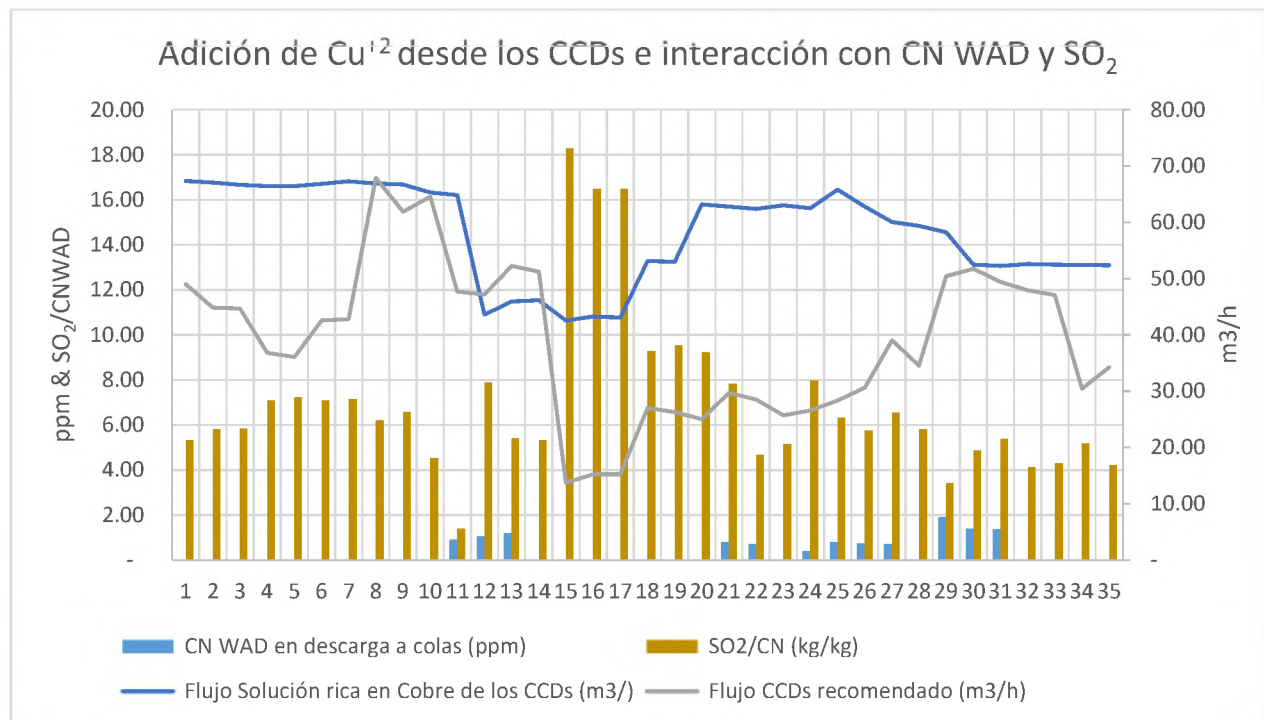
Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

En presencia de la solución rica en cobre se observa una reducción significativa del pH en la descarga del material manejándose dentro del rango de operación ideal, siendo a su vez coadyuvante en el exceso en dosificación de dióxido con fines de regular el pH de descarga.

Las concentraciones de cianuro descargadas a la presa se mantienen en cumplimiento de los límites definidos por el ICMC y la Norma Ambiental Sobre Control de Descargas, Art.13. Referir resultados en la sección de Anexos XI.5.

La descarga de cianuro WAD medida durante las pruebas y su interacción con la solución de los decantadores añadida se refleja en la siguiente gráfica:

Figura 5. Dosificación solución CCDs y comportamiento concentración de cianuro

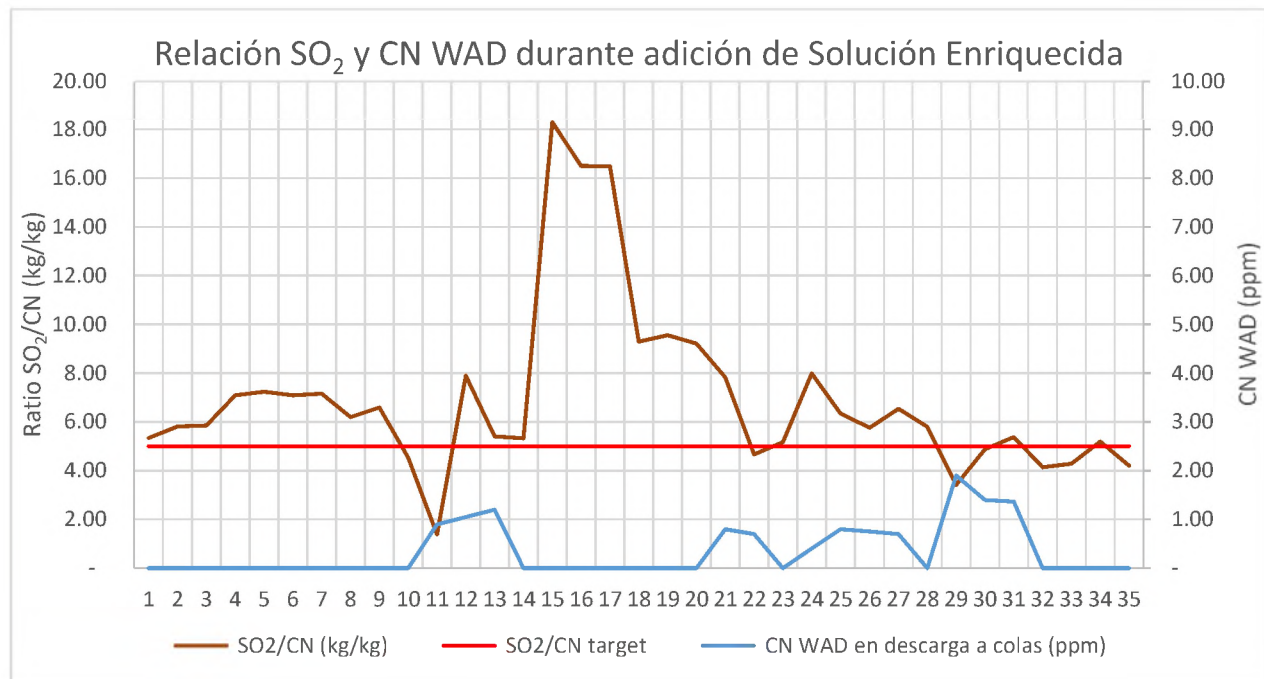


Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

Durante las pruebas realizadas con solución de los decantadores el flujo se maneja a un máximo de 67 m³/h y concentración variable de Cu²⁺, correspondiendo a un exceso del flujo recomendado por modelo de adición. El comportamiento del cianuro en el sistema se mantiene disociado a la presencia de la solución enriquecida en cobre.

La proporción entre el dióxido de azufre consumido por cianuro se obtiene igualmente a través del flujo de azufre fundido. La interacción de esta proporción con el cianuro, y el consumo ideal recomendado se visualiza en la siguiente gráfica:

Figura 6. Relación dióxido de azufre y cianuro utilizando solución de los decantadores.



Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

En la relación SO_2/CN se observa un comportamiento regulado en la concentración de cianuro al operar con una proporción próxima a la ideal durante la adición de solución enriquecida, a excepción de un pico superior en la etapa intermedia del muestreo debido a fallas de comunicación en la inyección de dióxido de azufre; no obstante, se percibe el control de la concentración de cianuro durante el exceso del reactivo. Esta interacción cuenta con el potencial de indicar que la presencia de la solución enriquecida impacta positivamente en el consumo de azufre en el circuito.

VIII.3 Impacto económico

Para la estimación del impacto económico del uso del cobre en la oxidación de complejos cianurados se observa el consumo histórico del azufre prilado con relación al recomendado en el presente trabajo y el ahorro generado al priorizar el uso de la solución ácida sobre el reactivo sólido de sulfato de cobre.

Se considera el costo del azufre prilado en un promedio de 0.58\$US/kg para el 2022 y 0.28\$US/kg en el 2023, acorde a la base de datos de Sulfur Price para el mercado en línea. Durante el 2022 la planta generó un consumo en exceso a lo recomendado de 377,976kg, el cual se traduce a un monto de US\$220,530.28. Para el año 2023 hasta el mes de abril se generó un exceso de consumo de 194,204kg de azufre representando un exceso de US\$54,486.11 en base a lo recomendado por la proporción de dióxido de azufre y cianuro.

El precio contemplado para el sulfato de cobre pentahidratado es de 2.8\$US/kg, según reporte de mercado del Q3 del 2022 de Intratec Solutions. Durante la fase de pruebas se estuvo manteniendo un ahorro de US\$28,000.00 calculado en

base a los lotes no preparados por turno durante las pruebas de uso de la solución ácida proveniente de los CCD's. Al establecer la solución ácida rica en cobre de los decantadores como uso prioritario, se estima la reducción del consumo de sulfato de cobre pentahidratado sólido representando un ahorro aproximado de US\$1,022,000.00 al año.

CUARTA PARTE
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO IX CONCLUSIONES

A través de los resultados obtenidos en las pruebas se establece el sulfato de cobre en solución proveniente de los CCDs como una mejor fuente de cobre para la oxidación del cianuro mitigando el riesgo de comprometer el consumo de reactivo oxidante, lograr una disminución rápida de pH en el slurry y mantener los parámetros de descarga límite bajo las regulaciones ambientales del país.

Según la concentración de cianuro WAD alimentado a la planta se elabora un modelo de adición con la utilidad de estimar el flujo de solución de cobre sugerido de los decantadores, indicada en la sección VII.2, la cual sirve como referencia de control para el manejo de la solución ácida enriquecida en cobre.

Los resultados de los ensayos realizados con sulfato de cobre pentahidratado para las dosificaciones de solución de cobre al circuito no presentaron un impacto considerable en la oxidación de complejos cianurados. Esto se ve relacionado, en gran medida, a que se presente una baja dosificación de la solución cobre, la cual es impactada por las limitaciones de la bomba de dosificación y de la línea actual. Por otra parte, los ensayos realizados dosificando la solución enriquecida en cobre de los CCDs favorecen el control de dióxido de azufre para llevar a cabo la oxidación de complejos cianurados, atribuido a un mayor flujo disponible de esta fuente para la magnitud del proceso.

Por medio de las pruebas con sulfato de cobre en solución de los CCDs, se determina su impacto reflejado en la reducción del consumo de azufre como agente oxidante, especialmente frente al manejo de eventos de alto pH en el tratamiento de soluciones cianuradas permitiendo regular el consumo de dióxido de azufre a menores proporciones, el cual se manifiesta en un posible ahorro del kilo de azufre a utilizar y su costo.

CAPITULO X RECOMENDACIONES

Realizar enjuague de las líneas de sulfato de cobre y de solución enriquecida en cobre de los decantadores por medio de inyección de agua y aire tras su uso con el fin de evitar obstrucción por material incrustado, acompañado a esto programar verificaciones de estado de la línea por imágenes termográficas.

Modificar terminal T de sulfato de cobre preparado que se encuentra descargando hacia el distribuidor del circuito Detox y colocarla en punto más accesible que permita dar mantenimiento sin detener flujo de slurry.

Realizar pruebas para determinar el impacto de otras variables de la reacción en el circuito actual como el oxígeno disuelto y el pH.

Evaluar la elaboración de un bajante a las pipas que descargan la solución de los CCDs a ambos tanques del circuito Detox con el fin de asegurar una mejor distribución de la solución previo a la descarga de los tanques a las colas.

De no poder realizarse un bajante a las pipas, evaluar creación de línea de alimentación de solución de los decantadores directamente al tanque distribuidor para asegurar homogeneidad de la solución alimentada a los tanques.

QUINTA PARTE
REFERENCIAS Y ANEXOS

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. Álvarez, R. (2005). Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro. (PhD). Universidad de Oviedo. (pp. 88-89).
2. Abdalla, A. (2023). Sulfur price in Dominican Republic. Dominican Republic sulfur price today. [Disponible en: <https://sulfur-price.com/today/dominican-republic>]
3. Bejarano, E., Chávez, D. (2014). Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno y de sulfato de cobre en la destrucción del cianuro en los efluentes mineros de Minas Arasis. A.C. Perú, Universidad Nacional de San Agustín. (pp. 23-31)
4. Breuer, P., Jeffery, C., & Meakin, R. (2011). Fundamental investigations of the SO₂/air, peroxide and Caro's acid cyanide destruction processes. Australia: ALTA Metallurgical Services (p. 11).
5. Cámara Minera Petrolera de la República Dominicana, CAMIPERD. (2018). El sector minero en RD. [Recuperado de: <http://camiperd.org/el-sector-minero/#:~:text=La República Dominicana posee cuantiosos,m rmol%2C piedra caliza y granito.>]
6. Chang, Raymond; Goldsby, Kenneth A. (2017). Química. México: McGraw-Hill. (pp. 1013 – 1015).
7. Devuyst, E., Conard, B., Robbins, G., Vergunst, R., (1989). Commercial Performance of Inco's SO₂-Air Cyanide Removal Process. Ontario. (pp. 257 – 259)

8. Galwey, Andrew K.; Brown, Michael E. (1999). Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. (pp. 229.)
9. Iniciativa para la Transparencia de las Industrias Extractivas, EITI-RD. (2019). Producción minera dominicana. [Recuperado de: <https://eitird.mem.gob.do/informe-eiti-rd/produccion-y-exportacion/produccion-minera-dominicana/>]
10. International Cyanide Management Institute. (2021). Guía para uso del protocolo para la verificación de operaciones mineras. Washington: The Cyanide Code. (pp. 47-49).
11. Intratec Solutions. (2022). Copper sulfate prices: Historical and current. Intratec.us. [Disponible en: <https://www.intratec.us/chemical-markets/copper-sulfate-price/>]
12. Ley Minera de la República Dominicana, No.146-71 (1971). Artículos 133-134.
13. Logsdon, M., Hagelstein, K., & Mudder, T. (2001). El manejo del cianuro en la extracción de oro. Ottawa: The International Council on Metal and the Environment. (p. 22, 29).
14. Marsden, J., & House, I. (2009). The Chemistry of Gold Extraction. 2^{da} Ed. Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (p. 8).
15. Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Ambientales (2012). Norma ambiental sobre control de descargas a aguas superficiales, alcantarillado sanitario y aguas costeras, Art.13. Santo Domingo. (p. 18).

16. Moga, T. G. (2012). 4ta Ed: Nature Chemistry (p.334). [Recuperado de: <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/21429/21076>]
17. Mudder, T., Botz, M., & Smith, A. (2001). Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes. 2^{da} Ed. London: Mining Journal Books LTD. (pp. 137-139, 317, 321, 327).
18. Oleson, J., Lin, H., & Walsh, D. (2005). Modeling of SO₂/air cyanide destruction process. Vol.22, No.4. Alaska: Minerals & Metallurgical Processing. (pp. 199-201)
19. Pérez, J, & Higuera, O. (2008). Comportamiento electroquímico del cianuro. Ingeniería y Desarrollo., Barranquilla, (24), 63-76. [Recuperado de: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-34612008000200006&lng=en&tlng=es.]
20. SGS Mineral Services. (2005). Destrucción de Cianuro. [Disponible en: <https://www.sgs.com/~media/Global/Documents/Flyers%20and%20Leaflets/SGS-MIN-WA017-Cyanide-Destruction-EN-11.pdf?msclkid=16e93639d0bd11ecb298352961e87700>]
21. Vargas, J. (2016). Determinación de la mejor práctica en el tratamiento de aguas cianuradas y propuesta de optimización. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín.

ANEXOS

ANEXOS

XI.1 Determinación de Cianuro WAD

Figura 7. Colorímetro DR/890 HACH utilizado para la medición de cianuro WAD en muestras.



Figura 8. Filtrado de muestras de slurry cianurado.



Figura 9. Calentamiento de solución filtrada con ácido pícrico.

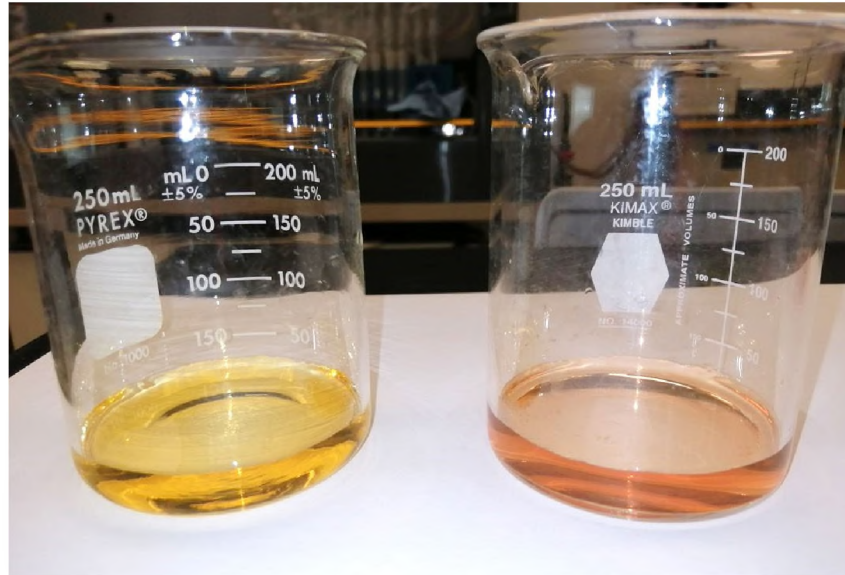


Figura 10. Estándares cianurados para calibración de colorímetro.



XI.2 Determinación de Cianuro Libre

Figura 11. Solución cianurada titulada con nitrato de plata y rhodanina como indicador, en amarillo muestra inicial, en rosa muestra titulada.



XI.3 Dosificación de Cobre

Figura 12. Adición de solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en tanque distribuidor.



Figura 13. Adición de solución ácida de cobre proveniente de los CCDs en los tanques.



XI.4 Ensayos de compósitos en pruebas con sulfato de cobre pentahidratado

Tabla 4. Resultados por Assay Lab PVDC, Alimentación a Detox durante pruebas con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

| S_NUM | Sample Assay | Name | CNF_TIT_SOL ppm | pH_SOL ph | CNW_ANA_SOL ppm |
|----------|--------------------|-------|--------------------|--------------|--------------------|
| 14054263 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-A | 15.7 | 10.9 | 89.142 |
| 14055582 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-B | 10.2 | 11.2 | 71.847 |
| 14056919 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-C | 10.9 | 11 | 64.963 |
| 14058407 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-D | 10.2 | 11 | 54.066 |
| 14073674 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-E | 13.7 | 10.7 | 74.236 |
| 14074677 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-F | 18.7 | 10.7 | 80.701 |
| 14076475 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-G | 18.8 | 11.2 | 67.995 |
| 14077432 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-H | 13.8 | 11.2 | 74.199 |

Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

Tabla 5. Resultados por Assay Lab PVDC, Descarga a Presa de Colas durante pruebas con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

| S_NUM | Sample Assay | Name | CNF_TIT_SOL ppm | pH_SOL ph | CNW_ANA_SOL ppm | CNT_ANA_SOL ppm |
|----------|----------------------|-------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|
| 14054264 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-A | <= 0.1 | 9.6 | <= 0.005 | 0.006 |
| 14055583 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-B | <= 0.1 | 9.8 | <= 0.005 | 0.008 |
| 14056920 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-C | <= 0.1 | 10 | <= 0.005 | 0.007 |
| 14058408 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-D | <= 0.1 | 9.9 | <= 0.005 | 0.011 |
| 14073675 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-E | <= 0.1 | 9.5 | <= 0.005 | 0.013 |
| 14074678 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-F | <= 0.1 | 9.7 | <= 0.005 | 0.01 |
| 14076476 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-G | <= 0.1 | 9.8 | <= 0.005 | 0.013 |
| 14077433 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-H | <= 0.1 | 10.2 | <= 0.005 | 0.013 |

Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

XI.5 Ensayos de compósitos en pruebas con solución ácida de los CCDs

Tabla 6. Resultados por Assay Lab PVDC, Alimentación a Detox durante pruebas con solución de los CCDs

| S_NUM | Sample Assay | Name | CNF_TIT_SOL ppm | pH_SOL ph | CNW_ANA_SOL ppm |
|----------|--------------------|--------|-----------------|-----------|-----------------|
| 15380820 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-1A | 23.5 | 10.9 | 56.844 |
| 15382429 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-1B | 17.9 | 11.1 | 56.933 |
| 15384346 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-2A | 20.4 | 11.5 | 55.774 |
| 15385528 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-2B | 24.2 | 11.1 | 56.725 |
| 15387468 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-3A | 20.1 | 11.1 | 52.31 |
| 15388814 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-3B | 27.7 | 11.3 | 49.953 |
| 15390594 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-4A | 26.2 | 11.1 | 68.751 |
| 15392139 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-4B | 30.6 | 11.2 | 70.879 |
| 15393690 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-5A | 18.9 | 10.5 | 60.484 |
| 15394653 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-5B | 17.9 | 10.8 | 45.938 |
| 15396376 | 4131_CILTL_PLP_CMP | CIL-6A | 13.8 | 10.8 | 41.573 |

Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

Tabla 7. Resultados por Assay Lab PVDC, Descarga a Presa de Colas durante pruebas con solución de los CCDs

| S_NUM | Sample Assay | Name | CNF_TIT_SOL ppm | pH_SOL ph | CNW_ANA_SO L ppm | CNT_ANA_SOL ppm |
|----------|----------------------|--------|-----------------|-----------|------------------|-----------------|
| 15380821 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-1A | <= 0.1 | 9.4 | <= 0.005 | 0.069 |
| 15382430 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-1B | <= 0.1 | 9.7 | <= 0.005 | 0.096 |
| 15384347 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-2A | <= 0.1 | 9.8 | <= 0.005 | 0.114 |
| 15385529 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-2B | <= 0.1 | 10.6 | <= 0.005 | 0.119 |
| 15387469 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-3A | <= 0.1 | 9.5 | <= 0.005 | 0.114 |
| 15388815 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-3B | <= 0.1 | 9.9 | <= 0.005 | 0.104 |
| 15390595 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-4A | <= 0.1 | 9.8 | <= 0.005 | 0.1 |
| 15392140 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-4B | <= 0.1 | 9.4 | <= 0.005 | 0.094 |
| 15393691 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-5A | <= 0.1 | 9.9 | <= 0.005 | 0.105 |
| 15394654 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-5B | <= 0.1 | 10 | <= 0.005 | 0.147 |
| 15396377 | 4135_CNDETTL_PLP_CMP | CND-6A | <= 0.1 | 9.8 | <= 0.005 | 0.333 |

Fuente: Ventura, G., Rojo, P. (2024). "Optimización de una Planta de Destrucción de Cianuro, analizando el impacto del Cobre como catalizador"

GLOSARIO

GLOSARIO

- **AgNO₃**: Nitrato de Plata.
- **CCD**: Decantador en contra corriente.
- **CN WAD**: Cianuro dissociable en medio ácido débil.
- **CN⁻**: Ion de cianuro libre.
- **CNF_TIT_SOL**: Cianuro libre en solución por titulación.
- **CNO⁻ u OCN⁻**: Ion cianato.
- **CNT_ANA_SOL**: Cianuro total en solución por digestión ultravioleta y determinación amperométrica en Analizador O.I.Analytical FS3700.
- **CNW_ANA_SOL**: Cianuro WAD en solución por determinación amperométrica en Analizador O.I.Analytical FS3100.
- **Compósitos**: Muestra resultante de la combinación de muestras puntuales.
- **CuSO₄.5H₂O**: Sulfato de cobre pentahidratado, catalizador utilizado para la destrucción de cianuro.
- **Detox**: Abreviación de la palabra detoxificación, empleado para referirse a la planta de Destrucción de Cianuro o Detoxificación de Cianuro.
- **ICMC**: Código Internacional de Gestión de Cianuro.

- **INCO:** International Nickel Company.
- **Objetivo/Ideal:** Refiriéndose a la proporción ideal que se busca lograr.
- **pH_SOL:** Basicidad o acidez de la muestra en solución.
- **Proporción:** Relación entre dos magnitudes que refleja su proporción.
- **Rhodanina:** Colorante utilizado como indicador en la titulación de solución de cianuro con solución de nitrato de plata.
- **S:** Azufre elemental, refiriéndose al azufre sólido utilizado para producir el gas de dióxido de azufre.
- **Slurry:** Lodo o pulpa de material minado.
- **SO₂:** Dióxido de azufre.