

UNIVERSIDAD PRIVADA ANTONIO GUILLERMO URRELO



Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental y Prevención de Riesgos

**CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL CIANURO LIBRE EN AGUA POR
APLICACIÓN DE OZONO**

Haydi Estefany Correa Marín

Pedro Antonio Neyra Medina

Asesor:

Mg. Ing. Fernando Camilo Joaquín Rodríguez

Cajamarca - Perú

Junio - 2019

UNIVERSIDAD PRIVADA ANTONIO GUILLERMO URRELO



Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental y Prevención de Riesgos

**CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL CIANURO LIBRE EN AGUA POR
APLICACIÓN DE OZONO**

**Tesis presentada en cumplimiento parcial de los requerimientos para optar el
Título Profesional de Ingeniero Ambiental y Prevención de Riesgos**

Bach. Haydi Estefany Correa Marín

Bach. Pedro Antonio Neyra Medina

Asesor: Mg. Ing. Fernando Camilo Joaquín Rodríguez

Cajamarca - Perú

Junio - 2019

UNIVERSIDAD PRIVADA ANTONIO GUILLERMO URRELO

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL Y

PREVENCIÓN DE RIESGOS

**APROBACIÓN DE TESIS PARA OPTAR TÍTULO
PROFESIONAL**

CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL CIANURO LIBRE EN AGUA POR

APLICACIÓN DE OZONO – CAJAMARCA 2018

Presidente: _____

Secretario: _____

Vocal: _____

Asesor: _____

COPYRIGHT © 2019 BY

HAYDI ESTEFANY CORREA MARÍN

PEDRO ANTONIO NEYRA MEDINA

Todos los derechos reservados

A:

A mi madre Ángela Medina por brindarme su apoyo incondicional. A mi tío Marco Medina por ser como un padre, que me guio en mi lucha constante de lograr mis objetivos.

PEDRO ANTONIO NEYRA MEDINA

A mis padres Aurora y Jorge ya que me brindaron su apoyo incondicional y a mis hermanitos Ronaldo, Mónica, Patricia y Belén por ser mi motivación día a día para seguir adelante.

HAYDI ESTEFANY CORREA MARÍN

AGRADECIMIENTO:

- En primer lugar, agradecer a Dios por darnos la vida y las fuerzas necesarias para poder cumplir con nuestros sueños y metas.
- A nuestros padres por brindarnos su apoyo incondicional durante este largo proceso de aprendizaje.
- A nuestro asesor Mg. Ing. Fernando Camilo Joaquín Rodríguez por su dedicación, esfuerzo y paciencia en la elaboración de esta investigación.
- A nuestros amigos por su apoyo en la realización de esta investigación.

RESUMEN

La finalidad de esta investigación es determinar los parámetros cinéticos de oxidación del cianuro libre en el agua por aplicación del ozono. El ozono tiene una oxidación rápida, una operación simple y un bajo costo. Al llevar a cabo este proceso se usó una investigación experimental, puesto que se manipuló las variables de estudio para poder controlar el aumento o disminución del cianuro libre. En la preparación de las muestras se usó tres concentraciones diferentes de cianuro libre de 50, 100 y 200 ppm, con concentraciones de pH de 6, 8 y 10, y con cuantificación de cianuro libre en tiempos de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Para la cuantificación del cianuro libre inicial y final se usó el método Titrimétrico 4500-CN⁻D de los Métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales. Posteriormente, para introducir el ozono en la muestra se utilizó un ozonificador, el cual produce ozono en una cantidad conveniente para la oxidación de la muestra acondicionada (200 mg/h). La toma de muestra se realizó en los tiempos establecidos en la tabla 9: Matriz de Experimentos, los factores fueron el pH, tiempo y concentración de ozono, luego se recolectó los datos en una base llegando a la conclusión de que debido a que todas las medias son diferentes no se pudo seleccionar el promedio, por lo tanto, la mejor opción es la de mayor concentración inicial, para este caso es el de pH 10 y pH 6, mas no a pH 8.

Palabras claves: Cianuro Libre, oxidación, ozono, factores.

ABSTRACT

The purpose of this investigation is to determine the kinetic parameters of oxidation of free cyanide in water by application of ozone. Ozone has a fast oxidation, a simple operation and a low cost. When carrying out this process, an experimental investigation was used, since the study variables were manipulated to control the increase or decrease of free cyanide. In the preparation of the samples, three different concentrations of free cyanide of 50, 100 and 200 ppm were used, with pH concentrations of 6, 8 and 10, and with the quantification of free cyanide at times of 10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes. For the quantification of the initial and final free cyanide, the Titrimetric Method 4500-CN-D of the Standard Methods for the examination of water and wastewater was used. Subsequently, to introduce the ozone into the sample, an ozonator was used, which produces ozone in a convenient amount for the oxidation of the conditioned sample (200 mg / h). The sample was taken at the times established in Table 9: Matrix of experiments, the factors were pH, time and ozone concentration, then the data was collected on a basis that concluded that since all the means are different, the average could not therefore, the best option is the one with the highest initial concentration, for this case it is pH 10 and pH 6, but not pH 8.

Key words: Free cyanide, oxidation, ozone, factors.

CONTENIDO

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO:	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1. Planteamiento del problema.....	1
1.1. Descripción de la realidad problemática	1
1.2. Formulación del problema	2
1.3. Objetivos de la investigación	3
1.3.1. General:.....	3
1.3.2. Específicos:.....	3
1.4. Justificación e importancia.....	3
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	6
2. Fundamentos teóricos de la investigación	6
2.1. Antecedentes teóricos	6
2.2. Marco teórico	9
2.2.1. El cianuro	9
2.3. Marco Conceptual.....	28
2.4. Hipótesis	30
2.4.1. Operacionalización de las variables	30
CAPÍTULO III: MÉTODO DE INVESTIGACIÓN	32
3.1. Tipo de investigación	32
3.2. Diseño de investigación	32
3.2.1. Diseño experimental verdadero	32
3.3. Población.....	33
3.4. Muestra	33
3.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos.....	33
3.5.1. Procedimiento experimental	33
3.5.2. Equipos, reactivos, materiales y otros.....	41
3.6. Técnicas de análisis de datos (estadísticas).....	42
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
4.1. RESULTADOS.....	43
4.1.1. Datos obtenidos en las pre pruebas y pos pruebas.	43

4.1.2.	Análisis Estadístico.....	43
4.2.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	60
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		64
5.1.	CONCLUSIONES.....	64
5.2.	RECOMENDACIONES.....	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		66
ANEXOS.....		71
ANEXO A.....		71
ANEXO B.....		73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación común del cianuro.	13
Tabla 2 Oxidación vs. Reducción.....	19
Tabla 3: Definición Operacional de Variables	31
Tabla 4: Concentración de NaCN (mg/L o ppm)	34
Tabla 5: Concentración de pH.....	35
Tabla 6: Grupo de muestra de 50 ppm	37
Tabla 7: Grupo de muestra de 100 ppm	38
Tabla 8: Grupo de muestra de 200 ppm	39
Tabla 9: Matriz de Experimentos	41
Tabla 10 Datos obtenidos en pre-pruebas y post-pruebas	43
Tabla 11: Datos obtenidos de gráficas de línea ajustada a distintas concentraciones y pHs	53
Tabla 12: Hipótesis estadística de ANOVA	54
Tabla 13: Análisis de varianza	54
Tabla 14: Comparaciones en parejas de Tukey	54
Tabla 15: Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias	55
Tabla 16: Hipótesis estadística de ANOVA	56
Tabla 17: Análisis de Varianza	56
Tabla 18: Comparaciones en parejas de Tukey	57
Tabla 19: Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cuadro resumen de reacciones químicas.	27
Figura 2: Esquema general de la inyección de ozono en la muestra.	36
Figura 3: Gráfica de orden cero.....	44
Figura 4: Gráfica de primer orden.....	45
Figura 5: Gráfica de segundo orden.....	45
Figura 6: Grafica de línea ajustada - reacción de primer orden.....	46
Figura 7: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 50 mg/L con un pH 6.	47
Figura 8: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 50 mg/L con un pH 8.	48
Figura 9: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 50 mg/L con un pH 10.	48
Figura 10: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 100 mg/L con un pH 6.	49
Figura 11: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 100 mg/L con un pH 8.	50
Figura 12: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 100 mg/L con un pH 10.	50
Figura 13: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 200 mg/L con un pH 6.	51
Figura 14: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 200 mg/L con un pH 8.	52
Figura 15: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 200 mg/L con un pH 10.....	52
Figura 16: Gráfica de diferencias de las medias para K.....	55
Figura 17: Gráfica de diferencias de las medias para Co.....	58
Figura 18: Histograma de Co.....	59
Figura 19: Tesista midiendo el pH de las muestras acondicionadas.....	71
Figura 20: Tesistas realizando el pesaje y apunte necesario de los reactivos a usar en la determinación de la concentración de Cianuro Libre.	71
Figura 21: Inyección del Ozono en la muestra en donde se observa el esquema general de las pruebas.	72
Figura 22: Tesistas realizando las pruebas, toma de muestras (izquierda) y titulación (derecha) para la determinación del Cianuro libre.	72

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. Planteamiento del problema

1.1. Descripción de la realidad problemática

En los últimos años se ha incrementado la explotación de metales como el oro y la plata, esto ha generado impactos negativos en los recursos naturales, especialmente en los cuerpos de agua. “En Argentina, Chile, Colombia y Perú, decenas de empresas han obtenido permisos de exploración y/o explotación minera en la cordillera de Los Andes en estos últimos 25 años” (Morán, 2013, p. 2), lo cual es un aspecto preocupante en temas ambientales, sociales y económicos.

En el Perú la minería se ha incrementado de manera considerable, tanto de forma ilegal como en Madre Dios y legal en la parte norte del Perú especialmente en Cajamarca.

Cajamarca es una zona minera por excelencia y en este departamento opera la mina más grande de Latinoamérica, conocida como Yanacocha S.R.L, aparte de otras minas de menor envergadura como sociedad Minera Corona, compañía minera San Nicolás, empresa sudafricana Gold Field, entre otras. “La minería a cielo abierto utiliza, de manera intensiva, grandes cantidades de cianuro, una sustancia muy tóxica, que permite recuperar el oro del resto del material removido” (Ruiz, 2004, p. 52).

Los compuestos de cianuro son altamente tóxicos y letales para los seres vivos y el medio ambiente, inclusive en pocas concentraciones. Actualmente se dispone de varios métodos de tratamiento de efluentes de cianuración: cloración alcalina, oxidación con peróxido de hidrógeno, oxidación con mezclas SO_2 /aire, degradación natural, etc. Estos métodos son capaces de producir un efluente libre de cianuro, pero muy frecuentemente se presentan los siguientes problemas: costo del proceso demasiado elevado causado por los consumos elevados de reactivos, generación de subproductos tóxicos al medio ambiente o tiempos de tratamiento demasiado grandes (Nava, Elorza, Uribe y Barriga, s.f., p. 2-3).

En busca de nuevas alternativas de oxidación del cianuro libre, surge la investigación de oxidación por ozono descrito por el autor Soto (2000), sin embargo, en estas investigaciones no muestran los parámetros cinéticos para poder escalar a procesos industriales.

1.2. Formulación del problema

¿Cuáles son los parámetros cinéticos de oxidación del cianuro libre en el agua por aplicación del ozono?

1.3. Objetivos de la investigación

1.3.1. General:

Determinar los parámetros cinéticos para la oxidación del cianuro libre por aplicación del ozono.

1.3.2. Específicos:

- Determinar el orden de oxidación del cianuro libre por la aplicación del ozono.
- Determinar la constante de velocidad de reacción.
- Determinar el modelo cinético más apropiado para la destrucción del cianuro libre por la aplicación del ozono.

1.4. Justificación e importancia

En esta investigación se busca generar nuevos aportes en la investigación de la cinética de oxidación del cianuro a través de la generación de ozono, además de ello se busca incentivar el uso de procesos de tratamientos de bajo costo para las empresas extractivas de minerales y público en general.

“Dada la importancia que ha adquirido la preservación del medio ambiente, muchas instalaciones mineras nuevas y las ya existentes tuvieron que diseñar y construir sistemas de tratamiento para los desechos con contenido de cianuro” (Arévalo, 2011, p. 11).

“El ozono gas surge como una alternativa interesante para la oxidación de compuestos de cianuro que presentaría ventajas interesantes como la no generación de subproductos tóxicos, la producción in-situ del ozono, etc.” (Nava et al, s.f., p. 2).

El gas ozono (O_3) es uno de los más poderosos oxidantes disponibles industrialmente. Es un prometedor reactivo químico para tratar las aguas residuales contaminadas por los procesos (...) porque presenta muchas ventajas: no requiere de transporte, manejo y almacenaje, causa una reacción de oxidación muy rápida, provocando la oxidación total de los iones de cianuro a bicarbonato, nitrógeno y oxígeno, los cuales son productos inocuos (a comparación de los otros tipos de tratamiento que solo permiten una oxidación parcial), un bajo costo de mantenimiento y una operación simple (Pinto, 2013, p. XIII).

Estudios realizados por la Agencia de Protección Ambiental Americana (como se citó en Pinto, 2013, p. 9) mencionan como posible tratamiento para aguas de desecho que contienen cianuro, el uso de gas ozono para la oxidación de este. Indican que ocurrirá la oxidación total del cianuro a cianato y a continuación a bicarbonato y nitrógeno. Adicionalmente también indican que los complejos metálicos de cianuro con zinc y plata también son oxidados totalmente por el gas ozono.

Como investigadores surge la necesidad de seguir investigando y demostrar la factibilidad de usar ozono para oxidar el cianuro libre a una sustancia menos tóxica, que luego pueda ser vertida al medio ambiente sin tener los riesgos de impactos negativos en el agua. Considerando que para llevar a cabo la parte experimental de dicho proyecto se condicionó la muestra en laboratorio, con la variación en la cantidad de Ozono, tiempo y pH, además se tomaron lecturas de la concentración del cianuro libre.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2. Fundamentos teóricos de la investigación

2.1. Antecedentes teóricos

Para la presente investigación se obtuvieron investigaciones anteriores similares para una posterior comparación y discusión de resultados.

Sánchez, Carrillo, Fraga y Soria (2014) en su trabajo titulado “Ozonation of Cyanide Catalyzed by Activated Carbon”, logran oxidar y por ende eliminar cianuro de soluciones acuosas mediante el uso sinérgico de carbón activado y un agente oxidante en este caso el Ozono. El experimento lo realizó en un reactor semi continuo a 25°C y 11.5 de pH inicial, usando una solución de cianuro de 1200 mg/L, el cual obtuvo como resultado que los 1200 ppm de cianuro se descompusieron en 3 horas aproximadamente, para lo cual se empleó 2 mg O₃ /min.

Gurol, Bremen y Holden (1984) en su trabajo titulado “Oxidation of Cyanides in Industrial Wastewaters by Ozone” demuestran que en ausencia de muchos metales el ozono reacciona principalmente con el ion de cianuro con una tasa muy rápida; siendo su reacción con el hidrogeno insignificante. Por cada mol de ozono que se consume se forma un mol de cianato y es porque también un mol de cianuro

reacciona; todo el cianato formado queda en la solución debido a que la descomposición del ozono es lenta.

Rice (1997) en su trabajo titulado “El efecto de la reacción del agua sobre la eficiencia de la ozonización”, postula que la reacción del agua no influye en el proceso de ozonización, es decir que el pH (considerado como la reacción del agua) no influye en la aplicación de ozono para la eliminación del cianuro, por lo que es un parámetro que no se debe tener en cuenta.

Soto (2000) en su trabajo titulado “Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings”, postula que el proceso de ozonización depende de la reacción del agua., puesto que él ha determinado la eficiencia de oxidación con una concentración inicial de cianuro de 200 mg/L, obteniendo un 25% a un pH 6 y un 95% a un pH 10, demostrando que la reacción del agua (pH) influye en el proceso de ozonización.

Díaz (2014) en su trabajo “Propuesta de implementación y evaluación de tratamiento por oxígeno singlet para remover cianuro y subproductos de un proceso de cloración alcalina”, indica que la combinación de peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio forma el oxígeno Singlet, el cual ha sido capaz de oxidar el cianuro, teniendo un 94% remoción del cianuro a los 10 minutos de iniciada

la prueba de degradación. A diferencia del oxígeno Singlet y del hipoclorito de sodio, el peróxido de hidrogeno presento una cinética de oxidación lenta tanto a pH 9 como a pH 11.

Por otro lado, Teixeira, Churampi, Marquez, Yokoyama y de Fonseca (2013) en su investigación “Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite”, nos muestran la eficacia del O_2 en la oxidación del cianuro libre en el agua. Los experimentos se realizaron en modo de lotes utilizando soluciones sintéticas de cianuro libre. El proceso fue sobre el rango de pH de 9 -11, y hasta un CN inicial - concentración de 1000 mg / L. Para una $[CN^-] = 100$ mg/L inicial, pH = 9, y una relación molar ($[H_2O_2] + [NaClO]$) / $[CN^-] = 2: 1$ fue posible lograr una concentración final de $[CN^-] < 0.2$ mg/L (reducción del 99.8%) en $t = 20$ min a $25^\circ C$. en una reacción discontinua. En comparación, la misma reacción con cualquiera de los oxidantes separados (H_2O_2 o $NaClO$) en la misma relación molar de oxidante / $CN^- = 1: 1$ dio como resultado un desglose máximo del 87% del cianuro (usando $NaClO$) durante el mismo período de reacción de 20 minutos.

2.2. Marco teórico

2.2.1. El cianuro

Según Guerrero (2013), el cianuro es una sustancia química, caracterizada por la presencia de una unidad química formada por el enlace -carbono-nitrógeno (CN) se combina con una gran mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos. Es potencialmente letal, que actúa rápidamente sobre el sistema respiratorio.

Básicamente, el cianuro se presenta como cianuro de hidrógeno (HCN), que es un gas, o en forma de cristales como el cianuro de sodio (NaCN) o el cianuro de potasio (KCN). Generalmente, el cianuro se caracteriza por un olor a “almendras amargas”, pero no siempre emana un olor y no todas las personas pueden detectarlo.

El cianuro es uno de los principales compuestos utilizados por la industria química debido a su composición de carbono y nitrógeno, ambos elementos comunes, y a la facilidad con la cual reacciona con otras sustancias.

Alrededor del 80% del cianuro fabricado en el mundo se emplea en la producción de químicos orgánicos (nitrilo, nylon y plásticos acrílicos); así como en la fotografía y la producción de goma sintética. El cianuro de hidrógeno

gaseoso se ha utilizado ampliamente para exterminar a los roedores y depredadores grandes, y en la práctica hortícola, para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas. Además, el cianuro se utiliza en productos farmacéuticos como el laetril, una sustancia para combatir el cáncer, y el nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial. Los compuestos de cianuro también se utilizan en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen las cicatrices.

2.2.2. Química del Cianuro

Smith y Mudder (como se citó en Lottermoser, 2010) indican que la química del cianuro es compleja ya que hay diferentes compuestos de cianuro presentes en las aguas de proceso, así como en los desechos sólidos y líquidos de las minas. Los diferentes compuestos de cianuro se han clasificado en cinco grupos generales: cianuro libre; compuestos simples de cianuro; cianuro débilmente complejado; complejo moderadamente fuerte cianuro; y cianuro fuertemente complejado.

El "ácido débil disociable" o el cianuro WAD consta de dos formas de cianuro: (a) cianuro que ya está presente como cianuro libre; y (b) cianuro que se libera como cianuro libre de complejos débiles y moderadamente fuertes cuando el pH se baja en una

muestra a un pH de aproximadamente 4.5. Los cinco grupos de cianuro constituyen el contenido total de cianuro o la suma de las diferentes formas de cianuro presentes (Lottermoser, 2010, p. 245)

El cianuro es una molécula que se encuentra en la naturaleza en gran variedad de formas. El ion cianuro ($-C \equiv N$), formado por un átomo de carbón y uno de nitrógeno, presenta un enlace sigma (σ), dos enlaces pi (π) y dos orbitales enlazantes vacíos. Debido a que los orbitales sigma (σ) y pi (π) están llenos con electrones este se comporta como un halógeno (Lottermoser, 2010).

Sin embargo, este comportamiento pseudohalogeno, no puede explicar la formación de complejos metálicos de cianuro con los metales de la serie de transición (Fe, Co, Ni, Cu y Zn). Los orbitales desocupados no enlazados del ion cianuro pueden formar enlaces con los orbitales "d" de la serie de metales de transición. La contribución de un par de electrones (ya sea del ion cianuro al metal o viceversa) explica la estabilidad de los complejos metálicos de cianuro. Por otra parte, el ion cianuro tiene un triple enlace que puede romperse fácilmente, siendo responsable de su elevada reactividad (Lottermoser, 2010).

2.2.3. Química del cianuro en solución.

El cianuro se usa principalmente para la extracción de metales preciosos como el oro y la plata. Los efluentes residuales (relaves), son materiales que han sido descartados del proceso de extracción de minerales (cianuración, flotación, concentración gravimétrica, amalgamación, etc.) (Marsden y House, 2009).

El relave de cianuración, es de importancia, porque a partir de este se forma la solución cianurada que contiene las diversas formas de compuestos cianurados son materia de estudio de este trabajo de investigación.

El conocimiento de sus propiedades físico-químicas y su comportamiento en solución del cianuro y sus diversas formas presentes en los relaves de cianuración, serán claves para comprender su importancia respecto de salud y el medio ambiente. Los compuestos cianurados existen a temperatura estándar (25°C) en fase sólida, líquida, gaseosa y bajo diferentes formas iónicas y moleculares (Lottermoser, 2010).

Por conveniencia y facilitar su análisis el cianuro y sus complejos se dividen en tres principales categorías (cianuro libre, cianuro WAD y cianuro total) y cinco grupos de cianuro, según la Tabla 01 (Arévalo, 2011).

Esta clasificación es muy usada en el análisis de soluciones de los procesos de cianuración debido a que ayuda a caracterizar muy bien el comportamiento de las especies cianuradas presente, evitando brindar información analítica sobre cada uno de los compuestos presentes, simplificando los procedimientos analíticos (Marsden y House, 2009).

2.2.4. Clasificación común del cianuro

La clasificación del cianuro se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1

Clasificación común del cianuro.

Clasificación	Compuesto
Cianuro libre (CN_F)	CN ⁻ , HCN
Ácido débil disociable (CN_{WAD})	HCN, Ag(CN) ₂ ⁻¹ , Cu(CN) ₃ ⁻²
Total (CN_T)	HCN, CN ⁻ , Au(CN) ₂ ⁻¹ , Fe(CN) ₆ ⁻⁴

Fuente: Begoña (como se cita en Arévalo, 2011, p. 21)

- **Cianuro Libre**

Los cianuros libres se definen como formas de cianuro molecular e iónico liberadas en disolución acuosa por la disolución y disociación (o ionización) de compuestos cianurados simples o complejos. Por consiguiente, el término cianuro libre se limita a dos especies, el ion cianuro (CN⁻) y el

ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno (HCN). (Díaz, 2014, p. 21-22)



– **Cianuro disociable con ácido débil: Wad CN**

“Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4.5.” (Arévalo, 2011, p. 24).

– **Cianuro total: total CN**

Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total incluye el cianuro libre, los cianuros simples y los todos los cianuros complejos. (Carranza y Zambrano, 2014, p. 21)

– **El 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. (Arévalo, 2011, p. 24)

2.2.5. Otros compuestos derivados del cianuro

2.2.5.1 Cianato amónico:

La oxidación del cianuro se puede realizar con oxidantes tales como el cloro, ozono, oxígeno y peróxido de hidrogeno para convertirlo a cianato. A temperatura ambiente, el cianato y tiocianato reaccionan lentamente con el agua para formar amoniaco, ión formato, y/o carbonato. (Carranza y Zambrano, 2014, p. 25)

2.2.5.2 Tiocianato (SCN^-):

El tiocianato es un pseudohalógeno, 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. Por lo general, el tiocianato persistirá en una cancha de relaves o en aguas subterráneas, en especial cuando el tiempo de retención es breve (de 2 a 3 meses). (Arévalo, 2011, p. 32)

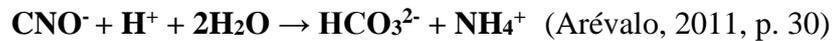
2.2.5.3 Cianato (CNO^-):

El cianato (CNO^-) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ión cianuro libre y el ión metálico, por ejemplo, el ión cúprico; o durante el tratamiento de efluentes que

contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito. En la circunstancia específica de la formación del cianato a partir de un mineral que contiene carbonato cúprico, puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato puede hidrolizarse para producir ion amonio:



No se han llegado a reconocer en detalle los factores que afectan a la velocidad de la hidrólisis del cianato. 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. (Arévalo, 2011, p. 30-31) Scott e Inglés (como se cita en Arévalo, 2011), demostraron que el cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato.

2.2.6. Ozono

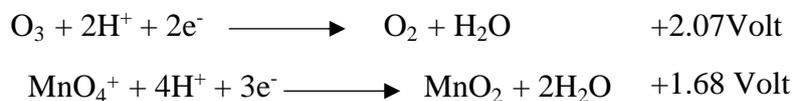
El ozono obtenido del oxígeno puro es un gas incoloro, de olor penetrante, químicamente puro y exento de productos nitrosos. Dicho gas es muy inestable y tóxico, sólo si es inhalado. En estado líquido es de color azul índigo (violeta azulado) y

ebulle a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$. En estado sólido constituye una masa cristalina de color violeta oscuro que funde a una temperatura de $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Johnson, s.f, p. 6)

“En estos dos estados es muy inestable y basta con un simple choque para hacerlo explotar. En estado gaseoso demuestra una notable inestabilidad y, a temperatura ambiente, se descompone muy rápidamente” (Johnson, s.f, p. 6).

a. Propiedades químicas del ozono

Según Johnson (s.f.) el Ozono es un agente fuertemente oxidante, con un potencial de oxidación inferior solamente al del Flúor, tal como indica la siguiente reacción:



Se observa cómo el Ozono es netamente más reactivo que el Oxígeno. En la mayor parte de las reacciones, el Oxígeno es un oxidante lento, mientras el Ozono actúa con rapidez. En las confrontaciones de sustancias inorgánicas, la diferente reactividad de los dos gases es evidente: la Plata, inalterable con el Oxígeno, se convierte con el Ozono, en un peróxido negro. El Azufre se oxida no en SO_2 como el Oxígeno, sino en SO_3 ; el

Sulfuro de Plomo (PbS), de color negro, se transforma con el Ozono en PbSO₄, asumiendo un color blanco. (Johnson, s.f, p. 7)

Harries (como se citó en Johnson, s.f.) nos dice que también con las sustancias orgánicas el Ozono reacciona enérgicamente provocando numerosas transformaciones. Algunas sustancias como el Índigo, se decoloran, otras se queman, en otras ahora tiene lugar una reacción de combinación.

2.2.7. Oxidación-reducción

“Las reacciones químicas son transformaciones de energía: la energía almacenada en los enlaces químicos se transfiere a otros enlaces químicos recién formados, desplazándose en estas transferencias, los electrones de un nivel de energía a otro” (Oxidación y reducción, s.f., p. 1).

En muchas reacciones, los electrones pasan de un átomo o molécula a otro. Estas reacciones, que son de gran importancia en los sistemas vivos, se conocen como de oxidación-reducción o redox. La oxidación es una reacción química donde un metal o un no metal cede electrones, y por tanto aumenta su estado de oxidación. La reacción química opuesta a la oxidación se conoce como reducción, es decir cuando una especie química acepta electrones. Estas dos reacciones siempre se dan juntas, es decir,

cuando una sustancia se oxida, siempre es por la acción de otra que se reduce. Una cede electrones y la otra los acepta. Por esta razón, se prefiere el término general de reacciones redox. El oxígeno es el mejor oxidante que existe debido a que la molécula es poco reactiva (por su doble enlace) y sin embargo es muy electronegativo, casi como el flúor. (Oxidación y reducción, s.f., p. 1)

El nombre de "oxidación" proviene de que, en la mayoría de estas reacciones, la transferencia de electrones se da mediante la adquisición de átomos de oxígeno (cesión de electrones) o viceversa. Sin embargo, la oxidación y la reducción puede darse sin que haya intercambio de oxígeno de por medio. (Oxidación y reducción, s.f., p. 1).

Tabla 2

Oxidación vs. Reducción

OXIDACIÓN	REDUCCIÓN
Ganancia de átomos de oxígeno	Perdida de átomos de oxígeno
Perdida de átomos de hidrógeno	Ganancia de átomos de hidrogeno
Pérdida de electrones	Ganancia de electrones
Aumento en el número de oxidación	Disminución en el número de oxidación

Fuente: Oxidación y Reducción (s.f.) p. 1

2.2.8. Oxidación por Ozono

El ozono, potente desinfectante, destaca como arma eficaz en el tratamiento de agua, tanto en los últimos pasos de su potabilización, como en la recuperación de aguas residuales, al ser también capaz de descomponer numerosos compuestos químicos nocivos. Asimismo, el ozono es un excelente aliado en la industria textil, ya que su uso supone un importante ahorro de agua y una mejora sustancial de las aguas de vertido. (Pérez, s.f., p. 3)

2.2.9. Cinética

Estudia la velocidad de los procesos. La Cinética es una de las cuatro ramas de la Fisicoquímica. Un sistema puede estar fuera del equilibrio porque la materia o la energía, o ambas, están siendo transportadas entre el sistema y sus alrededores o entre una u otra parte del sistema. Tales fenómenos son llamados fenómenos de transporte. La rama de la cinética que estudia las velocidades y los mecanismos de los fenómenos de transporte es la cinética física. Por lo tanto, la parte de la cinética que estudia las velocidades y los mecanismos de las reacciones químicas es la cinética química o cinética de reacciones. (Moreno, s.f., p. 2)

La **Cinética Química** se encarga de la rapidez de las reacciones química y tiene, además, como objetivo el estudio de

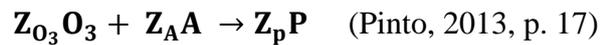
los factores que influyen en la rapidez de un proceso químico, como lo son la temperatura, los cambios de concentración de reactantes, la adición de catalizadores, modificación de pH; fuerza iónica, constante dieléctrica, etc. La finalidad de la cinética está en:

- En la síntesis química o microbiológica de productos empleados en la industria.
- En la investigación de mecanismos de reacción.
- En la conservación de estratos, materias primas, productos químicos, alimentos, etc.
- En la estabilidad e incompatibilidad.
- El proceso de absorción, distribución y eliminación de fármacos.
- Otros. (Moreno, s.f., p. 3)

2.2.10. Cinética de la Reacción de Ozono

Pinto (2013) refiere que existen dos tipos de estudios de cinética química que pueden realizarse: estudios homogéneos y heterogéneos. Los estudios homogéneos consisten en la mezcla homogénea de ozono con los agentes reductores; donde posteriormente se miden los cambios de concentración de las diferentes especies química. Debido a que se desea oxidar totalmente el agente reductor, se utiliza ozono en exceso. Por esta razón, los cálculos de la cinética de la reacción, deben de

realizarse utilizando como base el reactivo limitante, el cual se denomina “A”. Para cualquier reacción irreversible de ozono sigue la siguiente ecuación general:



“En la ecuación “Z” es el valor de los coeficientes del ozono, el agente reductor “A” y los productos de la reacción del subíndice correspondiente” (Pinto, 2013, p. 17).

La ley de cinética correspondiente para el ozono es:

$$r_A = Z_{O_3} k C_{O_3}^n C_B^n \quad (\text{Pinto, 2013, p. 18})$$

En el estudio homogéneo, el coeficiente de transferencia de masa y la constante de velocidad de reacción pueden determinarse directamente a partir de resultados experimentales de cambios de concentración en función del tiempo. En una reacción homogénea la velocidad de reacción se encuentra en función de la concentración de los reactivos, la constante de velocidad y el orden de la reacción. Los estudios de reacciones homogéneas se realizan principalmente en dos tipos de reactores ideales, entre los cuales se encuentra el reactor tipo Batch. (Pinto, 2013, p. 18)

2.2.11. Cinética Química en reactores tipo BATCH

Pinto (2013) menciona que los reactores tipo Batch son recipientes en los que ocurren reacciones químicas. En estos reactores, la concentración y la temperatura de las diferentes especies químicas son iguales en todo el volumen del reactor. Esto permite asumir que los balances de materia de las diferentes especies presentes en el agua sean definidos de la siguiente forma:

$$\frac{-dN_A}{dt} = r_A V \quad (\text{Pinto, 2013, p. 18})$$

El término $\frac{-dN_A}{dt}$ representa el cambio molar del ozono en función del tiempo; r_A es la constante de velocidad de la reacción y “V” es el volumen del reactor. Es una magnitud negativa, debido a que la cantidad del agente reductor “A” es inversamente proporcional al tiempo transcurrido. (Pinto, 2013, p. 18)

Al integrar la ecuación 3 desde un límite inicial en el inicio de la reacción, cuando todavía no hay conversión, hasta un factor de conversión “X”, se obtiene el tiempo “t” necesario para alcanzar la conversión “x” deseada:

$$t = N_{AO} \int_0^X \frac{dX}{-r_A V} \quad (\text{Pinto, 2013, p. 19})$$

2.2.12. Velocidad de una Reacción Química.

Según Carrasco y Castañeda (2013) es la rapidez con que se transforma una determinada sustancia reaccionante en un producto. Cuantitativamente se expresa como las moles de un componente producido o consumido por unidad de tiempo, por unidad de volumen, y es igual a la velocidad del cambio de concentración del componente en función del tiempo.

Ejemplo: En la reacción:



La ecuación de velocidad es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x [B]^y \dots\dots 1 \quad (\text{Carrasco y Castañeda, 2013, p. 280})$$

Donde: $-\frac{d[A]}{dt} = \text{Lim} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ rapidez o velocidad de reacción

$$[A] : ([A]_2 - [A]_1)$$

- [A]: concentración molar del componente A en cualquier tiempo t.
- [A]1, [A]2: concentración molar del componente A en los tiempos t1 y t2 respectivamente.

- $\Delta t = (t_2 - t_1)$: incremento infinitesimal del tiempo.
- t_2 : cualquier tiempo durante el proceso de la reacción
- t_1 : cualquier tiempo que es infinitesimalmente anterior al tiempo t_2 .
- k : constante de la velocidad de reacción específica.
- x, y : cantidades experimentales que expresan el orden de la reacción.

Al aplicar los coeficientes estequiometricos la velocidad de reacción puede expresarse en términos de uno de los componentes de la reacción. La relación es:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{ad} \frac{d[D]}{dt} = k([A]^x - [B]^y)$$

(Carrasco y Castañeda, 2013, p. 280)

Si el signo negativo antecede a la expresión de velocidad significa que los reaccionantes desaparecen a medida que se van formando los productos que van acompañados de signos positivos” (Carrasco y Castañeda, 2013, p. 280).

“En cinética química, el componente al cual debe elevarse la concentración de un componente específico se llama orden de reacción de este componente” (Carrasco y Castañeda, 2013, p. 280)

Por ejemplo; en la reacción (1) el componente A es orden x y el componente B es de orden y . El orden de una reacción es la suma de los exponentes de los términos de concentración. Así, el orden n de la reacción (1) es:

$$\mathbf{n = x + y} \quad (\text{Carrasco y Castañeda, 2013, p. 280})$$

La velocidad de reacción depende de:

- La naturaleza de los reaccionantes.
- Concentración de las especies reaccionantes.
- Temperatura.
- Energía de activación.
- Agentes catalizadores.

En los sistemas homogéneos las variables son: la temperatura, presión y la composición, ósea:

$$-\frac{d[A]}{dt} = r_a = f(\textit{temperatura, presión, composición})$$

(Carrasco y Castañeda, 2013, p. 280)

Además, estas últimas variables son independientes, en el sentido que la presión queda determinada por la temperatura y la composición de las fases; en consecuencia, podemos describir:

$$-\frac{d[A]}{dt} = r_a = f(\textit{temperatura y composición})$$

(Carrasco y Castañeda, 2013, p. 281)

Ahora, en los sistemas heterogéneos se presentan

complicaciones porque existen más de dos fases. Puede ocurrir que pasen de una fase a otra durante la reacción, siendo importante controlar la velocidad del transporte de materia. Por ejemplo, en la combustión de briquetas de carbón, se pueden controlar la difusión del oxígeno a través de la capa gaseosa que rodea la partícula. (Carrasco y Castañeda, 2013, p. 281)

2.2.13. Cálculo de concentraciones en el tiempo

“Conocer el orden de la reacción nos ayuda a calcular la concentración de un reactivo en función a la ley de velocidad”
 (Cedrón, Landa y Robles, 2011).

Orden de reacción	Ley de velocidad	Unidades de la constante	Relación de [A] con el tiempo	$t_{1/2}$
0	$v = k$	Mt^{-1}	$[A] = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	t^{-1}	$Ln[A] = -kt + Ln[A]_0$	$\frac{0,693}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$M^{-1}t^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Figura 1: Cuadro resumen de reacciones químicas.

Fuente: Cálculo de concentraciones en el tiempo, Cedrón, Landa y Robles, 2011.

2.2.14. El criterio de Gibbs

Wark y Richards (2001) consideran que un sistema cerrado es aquel que contiene un numero arbitrario de componentes y fases. La temperatura y la presión son uniformes en todo el sistema y este se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio. La conservación de la energía para un sistema compresible simple con trabajo de

compresión/expansión es

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P dV \quad (\text{Wark y Richards, 2001, p.680})$$

O resolviendo para el calor transferido

$$\delta Q = dU + P dV \quad (\text{Wark y Richards, 2001, p.680})$$

Además, el balance de entropía para un sistema cerrado expresado en la forma de la ecuación establece que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma \quad (\text{Wark y Richards, 2001, p.680})$$

O después de reordenar

$$\delta Q = T dS - T \delta\sigma \quad (\text{Wark y Richards, 2001, p.680})$$

La función que establece Gibbs decrece siempre que un sistema cerrado experimenta un proceso espontaneo (irreversible) a temperatura y presión constantes.

$$dG_{T,P} < 0 \quad \textit{proceso espontáneo} \quad (\text{Wark y Richards, 2001, p.681})$$

$$dG_{T,P} = 0 \quad \textit{proceso reversible} \quad (\text{Wark y Richards, 2001, p.681})$$

$$dG_{T,P} > 0 \quad \textit{proceso imposible} \quad (\text{Wark y Richards, 2001, p.681})$$

2.3. Marco Conceptual

2.3.1. Cianuro libre: “El ion de cianuro no complejo (CN-) y cianuro de hidrógeno gaseoso o acuoso (HCN)” (Anónimo, 2012).

2.3.2. Cianato: “Especie química, OCN, derivada de la oxidación

química o natural del cianuro” (Anónimo, 2012).

2.3.3. Ozono (O₃): Es una molécula triatómica formada por átomos de oxígeno. Es un alótropo del oxígeno mucho más reactivo que el oxígeno diatómico (O₂). Es un poderoso oxidante que reacciona rápidamente con otros compuestos químicos, es inestable cuando se encuentra en altas concentraciones. (Anónimo, 2016)

2.3.4. Oxidación: Es un proceso químico que produce la transformación de un cuerpo como consecuencia de la acción de oxígeno o de un oxidante, reacción química del oxígeno con una sustancia mineral, con formación generalmente de óxidos. Los minerales ferruginosos de las piedras se oxidan con facilidad, dando lugar a alteraciones cromáticas y pátinas de tinción. El incremento de volumen de los óxidos resultantes puede contribuir, asimismo, a la formación de descohesiones y desagregaciones granulares. (Ordaz y Esbert, 1988)

2.3.5. Relave: Los relaves son roca finamente molida desde la cual los valores minerales deseados han sido extraídos mediante el uso de reactivos químicos. Este residuo toma la forma de una solución acuosa compuesta al menos en un 50% de agua y puede ser transportada a través de cañerías. Los relaves por lo general son vaciados en instalaciones de almacenamiento donde son retenidos en estanques o diques construidos con los mismos relaves, desechos de minas o rellenos de tierra o roca. Cuando los relaves son depositados en la instalación, la fracción sólida

se asienta lo que forma una playa que propicia que la solución acuosa sea decantada y depositada o reciclada. A medida que los relaves son decantados, a menudo son utilizados para aumentar la altura del dique de los mismos relaves. (Anónimo, 2002, p. 322)

2.4. Hipótesis

Los parámetros cinéticos de oxidación de cianuro libre en el agua por aplicación de ozono son orden de reacción y constante de velocidad.

2.4.1. Operacionalización de las variables

Variables independientes:

A: Aplicación de Ozono

Variables intervinientes:

A: Potencial de Hidrógeno (pH): 6, 8 y 10.

B: Tiempo (min): 0, 10, 20, 30, 40, 50 y 60.

Variable dependiente (parámetros):

A: Oxidación de Cianuro Libre

Tabla 3:

Definición Operacional de Variables

VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	INDICADORES	INSTRUMENTOS	UNIDADES
Variable independiente: Aplicación de Ozono	El ozono, obtenido del oxígeno puro es un gas incoloro, de olor penetrante, químicamente puro y exento de productos nitrosos.	Es la cantidad de ozono aplicado.	Caudal	Ozonificador	mg/h
Variable interviniente: Tiempo	Es el tiempo que se requiere en todo proceso para verificar su efecto.	Tiempo necesario para la oxidación del CN libre.	0 10 20 30 40 50 60	Cronómetro	Minutos
Potencial de Hidrógeno (pH)	Es una unidad de medida, establece niveles de acidez o alcalinidad de una sustancia. - Orden de reacción:	Concentración de pH en el que se operará.	6 8 10	Multiparámetro	Adimensional
Variable Dependiente: Oxidación de Cianuro Libre	exponente al cual debe elevarse la concentración de un componente específico. - Constante de velocidad de reacción: es la rapidez con que se transforma una determinada sustancia.	$\frac{d[CN]}{d[t]} = k[CN]^n$	Orden = n : - Constante de Velocidad = K	Análisis de Regresión	Adimensional

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO III: MÉTODO DE INVESTIGACIÓN

3.1. Tipo de investigación

El método de investigación usado fue el método científico desde la perspectiva del método hipotético deductivo que según Popper (1998) “es el medio por el cual la hipótesis puede ser falseada por las pruebas experimentales”.

3.2. Diseño de investigación

3.2.1. Diseño experimental verdadero

En la investigación experimental el investigador manipula una o más variables de estudio, para controlar el aumento o disminución de esas variables y su efecto en las conductas observadas. Dicho de otra forma, un experimento consiste en hacer un cambio en el valor de una variable (variable independiente) y observar su efecto en otra variable (variable dependiente). Esto se lleva a cabo en condiciones rigurosamente controladas, con el fin de describir de qué modo o por qué causa se produce una situación o acontecimiento particular (Hernández, Fernández y Baptista, 2014).

Los métodos experimentales son los adecuados para poner a prueba hipótesis de relaciones causales.

3.3.Población

Muestras a distintas concentraciones de cianuro simulando lo que emplean las empresas.

3.4.Muestra

Dos litros de muestra acondicionada para cada concentración.

3.5.Técnicas e instrumentos de recolección de datos

3.5.1. Procedimiento experimental

3.5.1.1.Acondicionamiento de las muestras

Cada una de las muestras acondicionadas fueron preparadas tomando en cuenta la concentración de Cianuro de Sodio en ppm (dichas concentraciones simularon las reales usadas en procesos auríferos), el pH y el tiempo.

a. Concentración de Cianuro de Sodio en ppm

En baldes de 4 litros se prepararon tres grupos de muestras (9 muestras de 2 litros cada una). En cada balde se colocó agua pura, en los 3 primeros se agregaron 50 ppm de Cianuro de sodio por cada uno, en los otros 3 se agregó 100 ppm de Cianuro de Sodio y en los tres últimos 200 ppm de Cianuro de Sodio. Y se agitó a 400 RPM para homogenizar la muestra.

Tabla 4:

Concentración de NaCN (mg/L o ppm)

Grupo	N° de Muestra	Volumen (L)	Concentración de NaCN (mg/L o ppm)	Agitación (RPM)
1	1	2	50	400
	2			
	3			
	4			
2	5	2	100	400
	6			
	7			
3	8	2	200	
	9			

Fuente: Elaboración propia

Para saber cuánto de Cianuro de Sodio se debe agregar para llegar a la concentración en ppm que se necesita usar la siguiente fórmula.

$$w_{NACN} = ppm \times V \times \frac{NACN}{CN^-}$$

Donde:

- W_{NACN} : concentración de Cianuro de Sodio (ml/L)
- ppm: cantidad de cianuro en ppm a la que se pretende llegar (ppm)
- V: cantidad de muestra usada (6 L)
- $\frac{NACN}{CN^-}$: peso molecular de Cloruro de Sodio sobre el peso molecular de Cianuro.

b. pH

Con respecto al pH se trabajó en cada grupo de muestras con tres diferentes concentraciones (6, 8 y 10). Para la disminución del pH se hizo uso de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y para el aumento de este se empleó hidróxido de sodio (NaOH) según corresponda. Cabe recalcar que el agua fue pura y su pH es neutro.

Tabla 5:

Concentración de pH

Grupo	N° de Muestra	Volumen (L)	Concentración de NaCN (mg/L o ppm)	Agitación (RPM)	pH
1	1	2	50	400	6
	2				8
	3				10
	4				6
2	5	2	100	400	8
	6				10
	7				6
3	8	2	200	400	8
	9				10

Fuente: Elaboración propia

3.5.1.2. Toma de muestra pre-pruebas y cuantificación del cianuro libre inicial

Para poder cuantificar la cantidad de Cianuro Libre libre inicial en cada muestra (antes de inyectar O₃) se usó el método Titrimétrico 4500-CN·D de los Métodos

estándar para el examen de agua y aguas residuales. Los datos obtenidos fueron registrados en el formato diseñado para anotar todos los datos necesarios.

3.5.1.3. Ejecución de pruebas - Inyección de Ozono a las muestras acondicionadas.

Para la dosificación de ozono (O_3) se usó un ozonificador el cual produce ozono en una cantidad conveniente para la oxidación de la muestra acondicionada (200 mg/h). El ozono se inyectó a cada una de las muestras. El esquema general muestra cómo se inyectó el ozono.

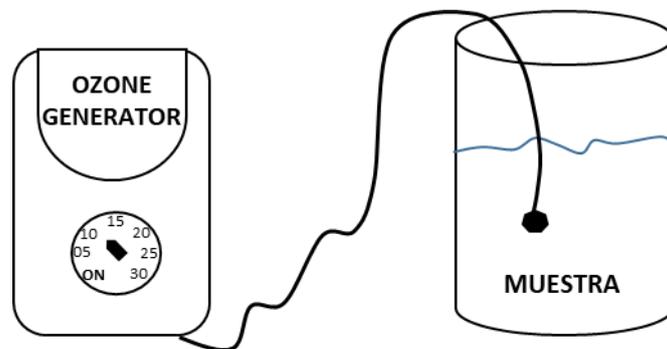


Figura 2: Esquema general de la inyección de ozono en la muestra.

Fuente: Elaboración propia.

Para cada grupo de muestras se realizó lo siguiente:

a. Grupo 1

Tabla 6:

Grupo de muestra de 50 ppm

Concentración inicial mg/L: 50		
tiempo (min)	pH	Conc. mg/L
0	6	
10	6	
20	6	
30	6	
40	6	
50	6	
60	6	
0	8	
10	8	
20	8	
30	8	
40	8	
50	8	
60	8	
0	10	
10	10	
20	10	
30	10	
40	10	
50	10	
60	10	

Fuente: Elaboración propia

b. Grupo 2

Tabla 7:

Grupo de muestra de 100 ppm

Concentración inicial mg/L: 100		
tiempo (min)	pH	Conc. mg/L
0	6	
10	6	
20	6	
30	6	
40	6	
50	6	
60	6	
0	8	
10	8	
20	8	
30	8	
40	8	
50	8	
60	8	
0	10	
10	10	
20	10	
30	10	
40	10	
50	10	
60	10	

Fuente: Elaboración propia

c. Grupo 3

Tabla 8:

Grupo de muestra de 200 ppm

Concentración inicial mg/L: 200		
tiempo (min)	pH	Conc. mg/L
0	6	
10	6	
20	6	
30	6	
40	6	
50	6	
60	6	
0	8	
10	8	
20	8	
30	8	
40	8	
50	8	
60	8	
0	10	
10	10	
20	10	
30	10	
40	10	
50	10	
60	10	

Fuente: Elaboración propia

3.5.1.4. Toma de muestras post-pruebas y cuantificación del cianuro libre

La cuantificación de la concentración de Cianuro Libre a analizar se tomó según los tiempos establecidos (10, 20, 30, 40, 50 y 60 min), tomando en cuenta una toma de muestra inicial (0 min)

Dichos parámetros fueron determinados con equipos provistos por el laboratorio, además donde se realizaron las pruebas, usando el método Titrimétrico 4500-CN⁻D de los Métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales, para su determinación.

3.5.1.5. Matriz de experimentos

Para la corrida experimental se tomaron los factores tiempo y la relación de concentración del ozono con el Cianuro libre, considerando como condición de la reacción un pH en las concentraciones de 6, 8 y 10.

Tabla 9:

Matriz de Experimentos

Concentración inicial mg/L: 50			Concentración inicial mg/L: 100			Concentración inicial mg/L: 200		
tiempo (min)	pH	Conc. mg/L	tiempo (min)	pH	Conc. mg/L	tiempo (min)	pH	Conc. mg/L
0	6		0	6		0	6	
10	6		10	6		10	6	
20	6		20	6		20	6	
30	6		30	6		30	6	
40	6		40	6		40	6	
50	6		50	6		50	6	
60	6		60	6		60	6	
0	8		0	8		0	8	
10	8		10	8		10	8	
20	8		20	8		20	8	
30	8		30	8		30	8	
40	8		40	8		40	8	
50	8		50	8		50	8	
60	8		60	8		60	8	
0	10		0	10		0	10	
10	10		10	10		10	10	
20	10		20	10		20	10	
30	10		30	10		30	10	
40	10		40	10		40	10	
50	10		50	10		50	10	
60	10		60	10		60	10	

Fuente: Elaboración propia.

3.5.2. Equipos, reactivos, materiales y otros

3.5.2.1. Equipos

- a. Balanza Analítica
- b. pHmetro
- c. Generador de ozono - Ozonificador
- d. Agitador magnético
- e. Soporte Universal

3.5.2.2. Reactivos

- a. Cianuro de Sodio (NaCN)

- b. Hidróxido de sodio (NaOH)
- c. Ácido sulfúrico (H₂SO₄)
- d. Rodanina
- e. Acetona
- f. Nitrato de Plata (AgNO₃)

3.5.2.3. Materiales

- a. Agua ultrapura
- b. Vasos de precipitación
- c. Frascos para muestreo
- d. Baldes de 4 L.
- e. Bureta
- f. Fiolas
- g. Micropipetas
- h. Papel absorbente

3.5.2.4. Otros

- a. Software
- b. Hardware

3.6. Técnicas de análisis de datos (estadísticas)

Para recopilar datos y resultados de los análisis, se realizó en tablas de Excel en donde se generaron algunos gráficos, los datos y resultados luego se procesaron mediante el software MINITAB para evaluar la oxidación de Cianuro Libre mediante el Ozono.

Para la interpretar los datos obtenidos se tomó como referencia la teoría y estudios antes recolectados.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.RESULTADOS

4.1.1. Datos obtenidos en las pre pruebas y pos pruebas.

Tabla 10

Datos obtenidos en pre-pruebas y post-pruebas

Concentración inicial mg/L: 50			Concentración inicial mg/L: 100			Concentración inicial mg/L: 200		
tiempo (min)	pH	Conc. mg/L	tiempo (min)	pH	Conc. mg/L	tiempo (min)	pH	Conc. mg/L
0	6	50	0	6	58	0	6	78
10	6	30	10	6	20	10	6	18
20	6	30	20	6	8	20	6	20
30	6	22	30	6	10	30	6	14
40	6	24	40	6	10	40	6	16
50	6	18	50	6	10	50	6	12
60	6	20	60	6	10	60	6	16
0	8	10	0	8	8	0	8	10
10	8	10	10	8	4	10	8	10
20	8	0	20	8	2	20	8	8
30	8	0	30	8	2	30	8	6
40	8	0	40	8	2	40	8	6
50	8	0	50	8	2	50	8	4
60	8	0	60	8	2	60	8	4
0	10	32	0	10	50	0	10	100
10	10	34	10	10	46	10	10	70
20	10	22	20	10	46	20	10	74
30	10	24	30	10	44	30	10	72
40	10	24	40	10	40	40	10	66
50	10	14	50	10	38	50	10	70
60	10	16	60	10	40	60	10	58

Fuente: Elaboración propia

4.1.2. Análisis Estadístico

4.1.2.1.Determinación de la orden de reacción

Para determinar el orden de la reacción se realizó mediante las ecuaciones de orden cero, primer orden y

segundo orden, de lo cual los coeficientes de correlación son menores a 0.70, lo que indica que no están bajo un orden exacto de reacción, por lo tanto, se debe probar las funciones de correlación no lineal de los programas estadísticos.

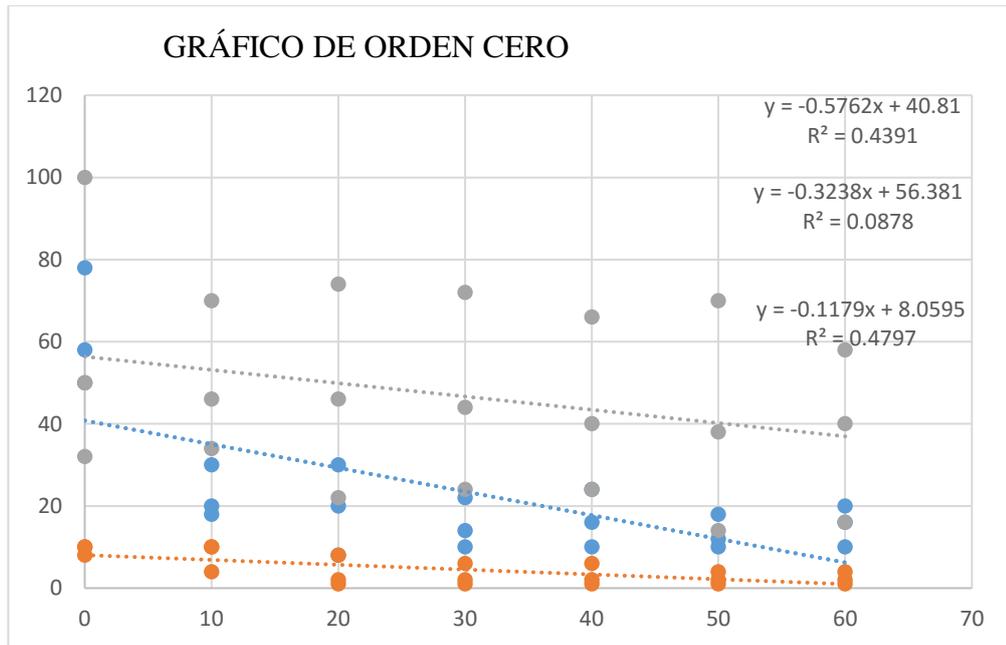


Figura 3: Gráfica de orden cero

Fuente: Elaboración propia

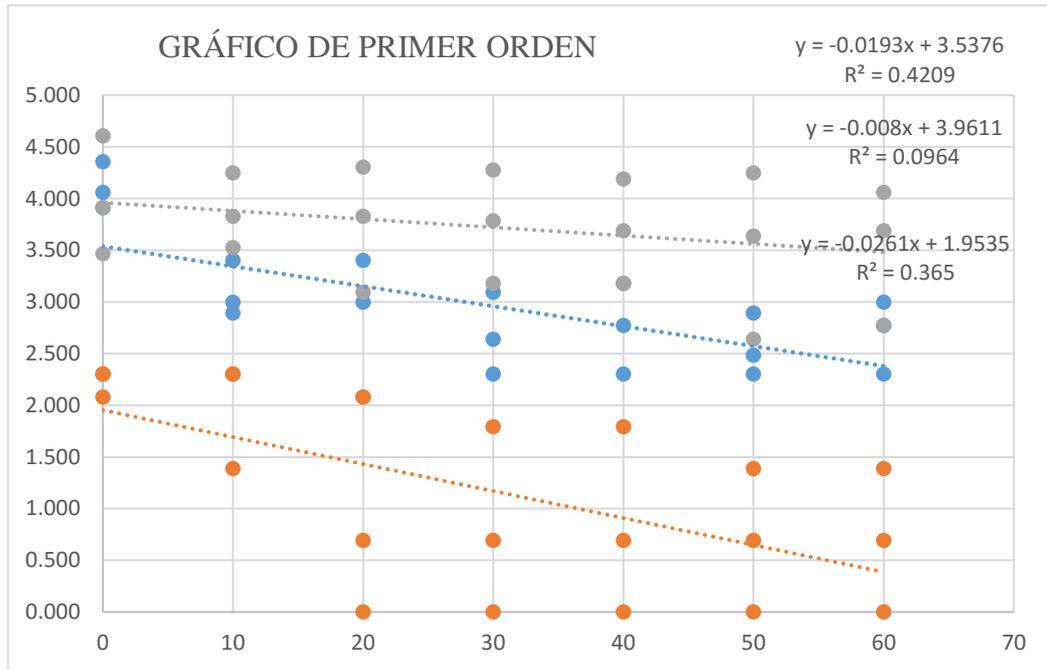


Figura 4: Gráfica de primer orden

Fuente: Elaboración propia

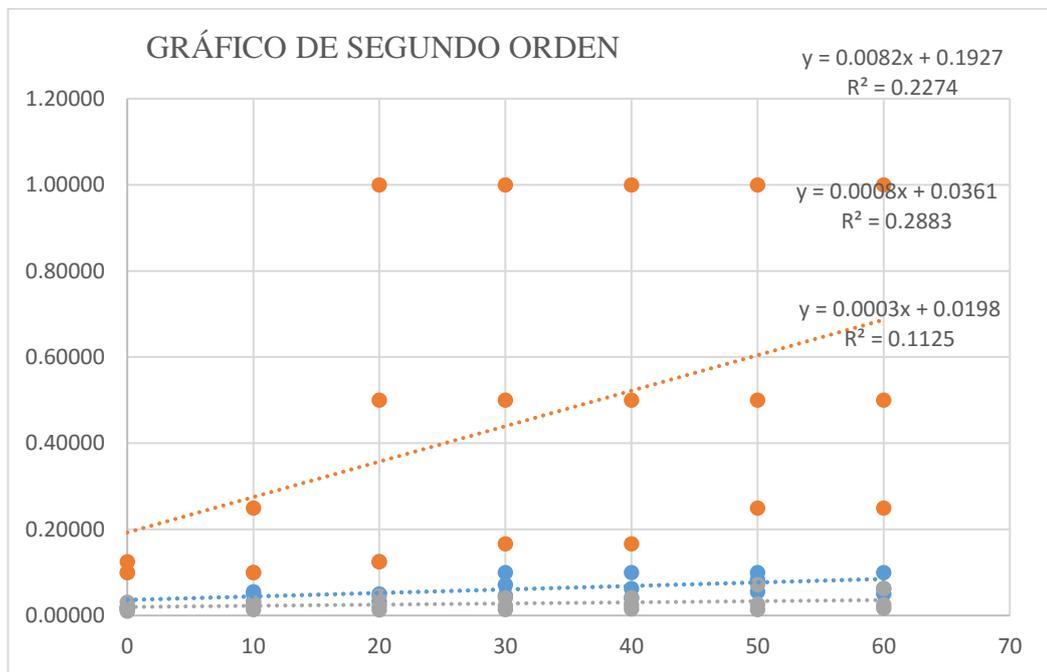


Figura 5: Gráfica de segundo orden

Fuente: Elaboración propia

Para la presente investigación se hizo uso de las funciones del Minitab, se probaron las funciones: a. regresión asintótica(convexo), b. exponencial, c. modelo lineal generalizado con enlace logarítmico, d. potencia (convexo), e. convexo 1, f. convexo 2, g. convexo 3, entre otras, de lo cual mejor ajuste se dio con la función “modelo lineal generalizado con enlace logarítmico”, la cual pertenece a la familia de órdenes de reacción de primer orden.

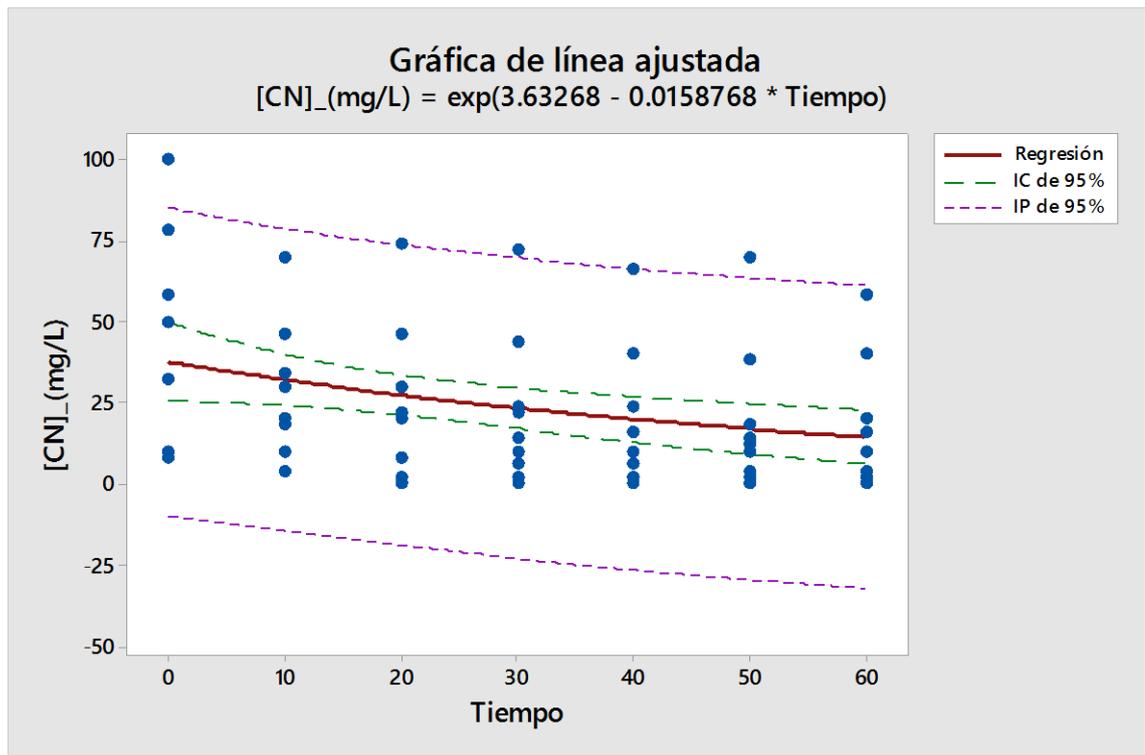


Figura 6: Grafica de línea ajustada - reacción de primer orden

Fuente: Elaboración propia

4.1.2.2. Determinación de la constante de velocidad de reacción.

Para determinar las constantes de velocidad se realizó los ajustes con la función establecida, para cada pH y concentración inicial. De los cuales se ha obtenido 9 concentraciones iniciales y 9 constantes de velocidad mostradas en Tabla 11.

a) Concentración 50 mg/l

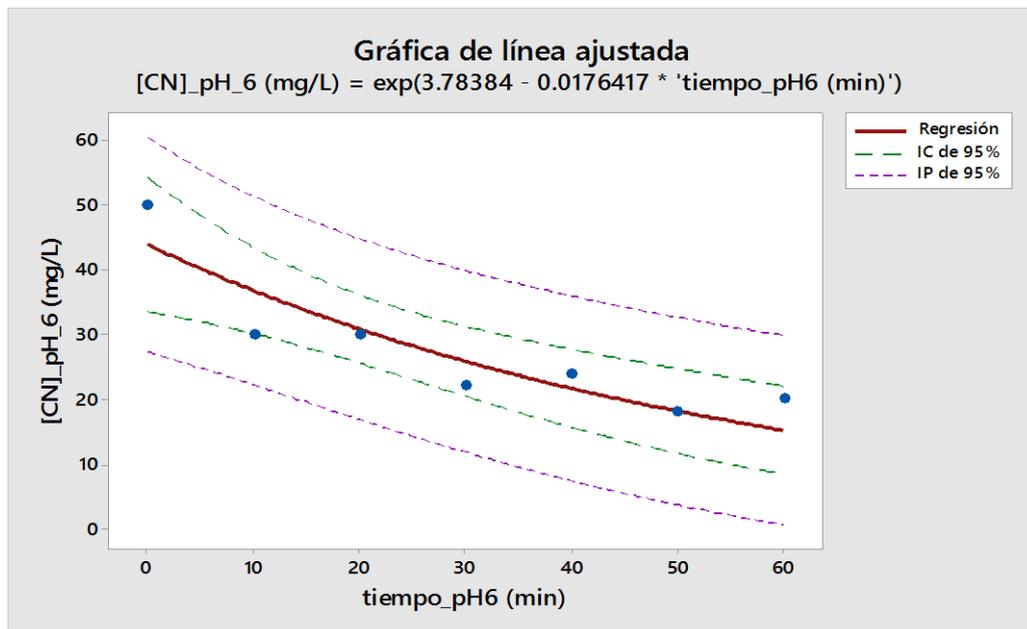


Figura 7: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 50 mg/L con un pH 6.

Fuente: Elaboración propia

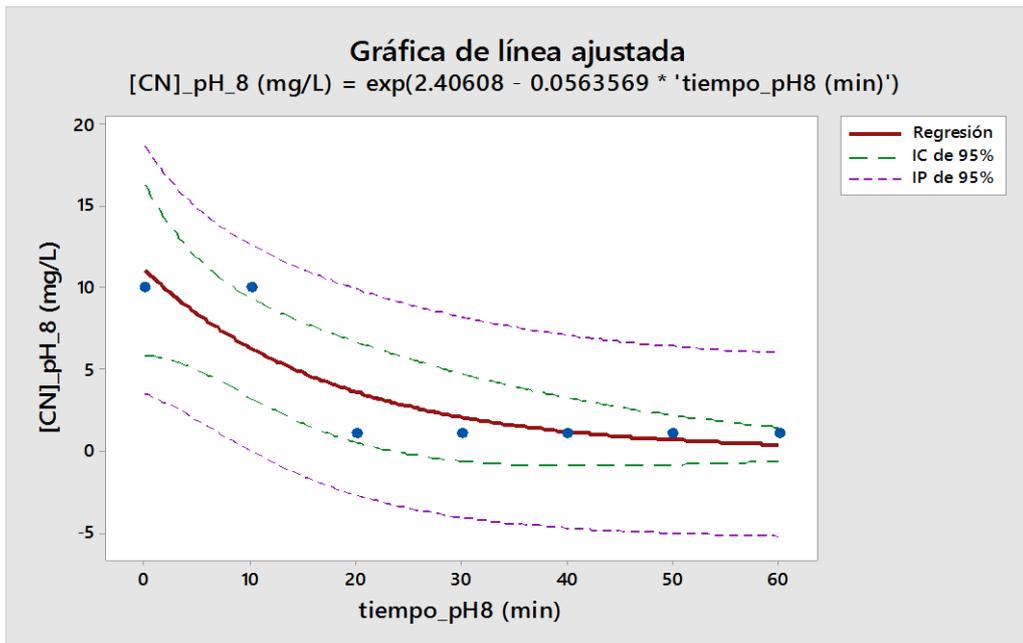


Figura 8: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 50 mg/L con un pH 8.

Fuente: Elaboración propia

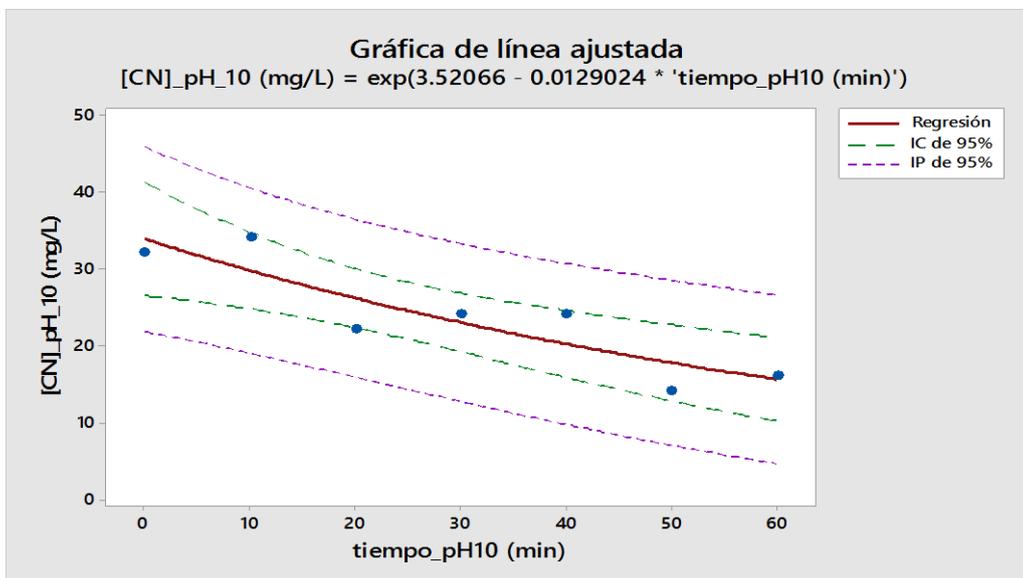


Figura 9: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 50 mg/L con un pH 10.

Fuente: Elaboración propia

En las figuras 7, 8 y 9, se muestran las gráficas de regresión lineal con un modelo lineal generalizado con enlace logarítmico, obtenido para una concentración inicial de 50 mg/L de CN, a pH 6, 8 y 10.

De dichas gráficas se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$[CN] \text{ a pH } 6 = e^{(3.78384 - 0.01764 * tiempo)}$$

$$[CN] \text{ a pH } 8 = e^{(2.40608 - 0.05636 * tiempo)}$$

$$[CN] \text{ a pH } 10 = e^{(3.52066 - 0.01290 * tiempo)}$$

b) Concentración 100 mg/L

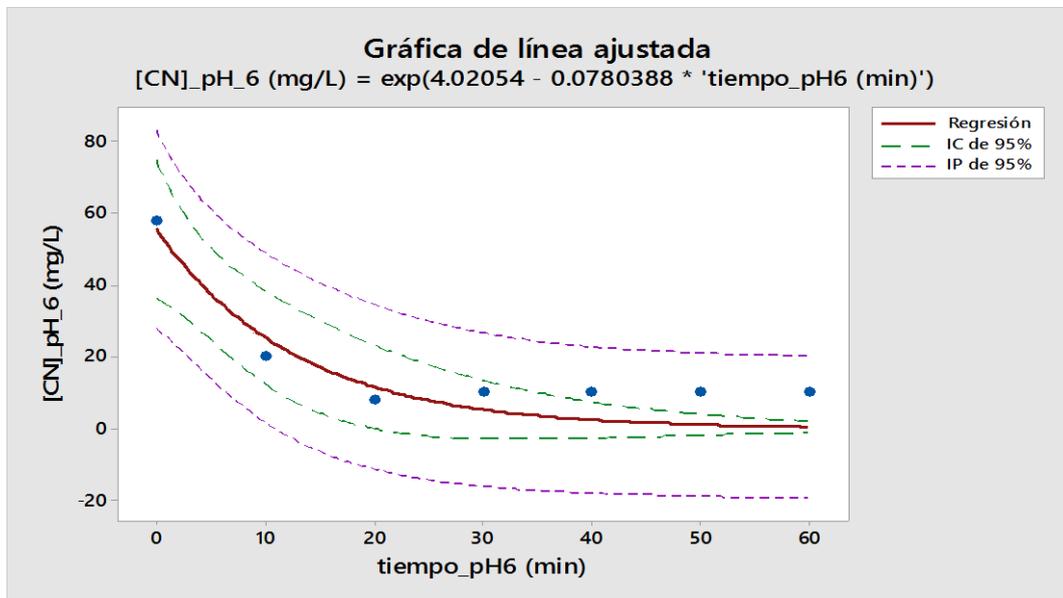


Figura 10: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 100 mg/L con un pH 6.

Fuente: Elaboración propia

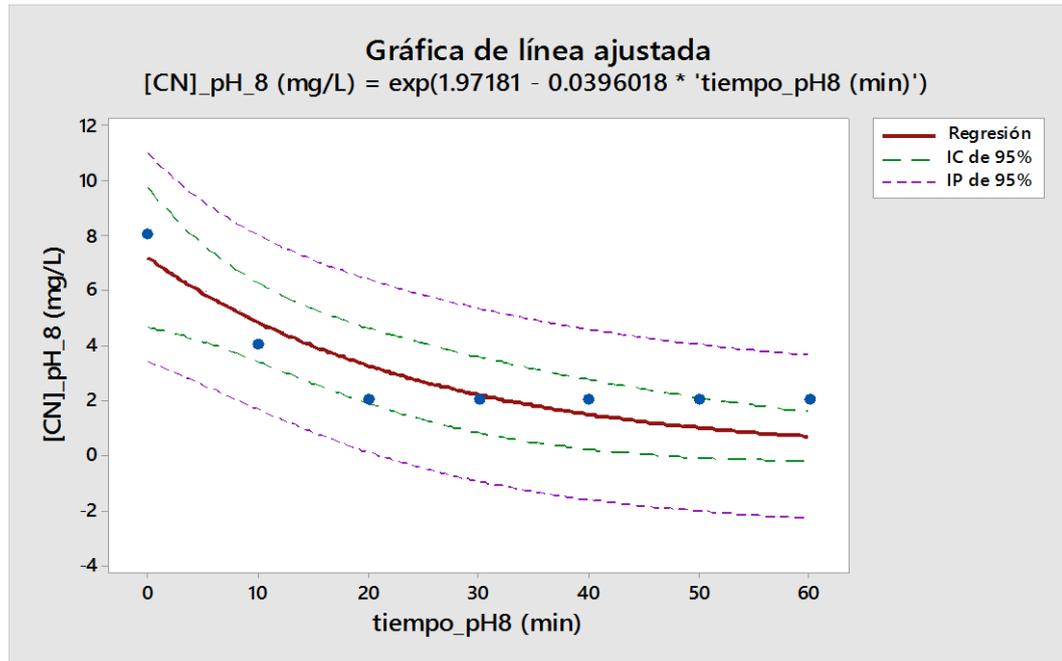


Figura 11: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 100 mg/L con un pH 8.

Fuente: Elaboración propia

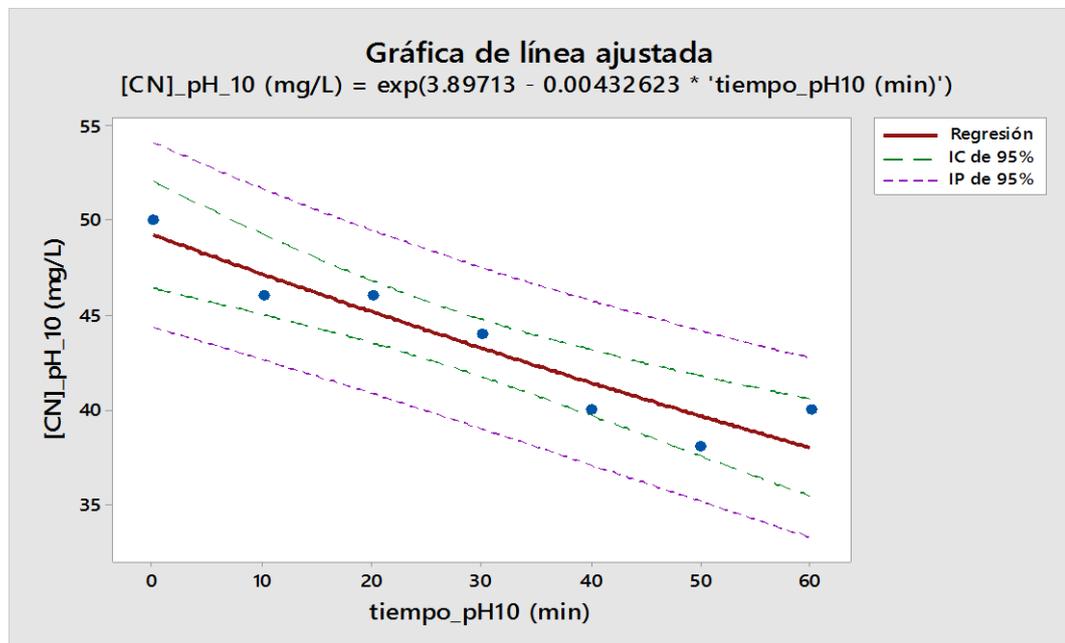


Figura 12: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 100 mg/L con un pH 10.

Fuente: Elaboración propia

En las figuras 10, 11 y 12, se muestran las gráficas de regresión lineal con un modelo lineal generalizado con enlace logarítmico, obtenido para una concentración inicial de 100 mg/L de CN, a pH 6, 8 y 10.

De dichas gráficas se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$[CN] \text{ a pH } 6 = e^{(4.02054 - 0.07804 * tiempo)}$$

$$[CN] \text{ a pH } 8 = e^{(1.97181 - 0.03960 * tiempo)}$$

$$[CN] \text{ a pH } 10 = e^{(3.89713 - 0.00433 * tiempo)}$$

c) Concentración 200 mg/L

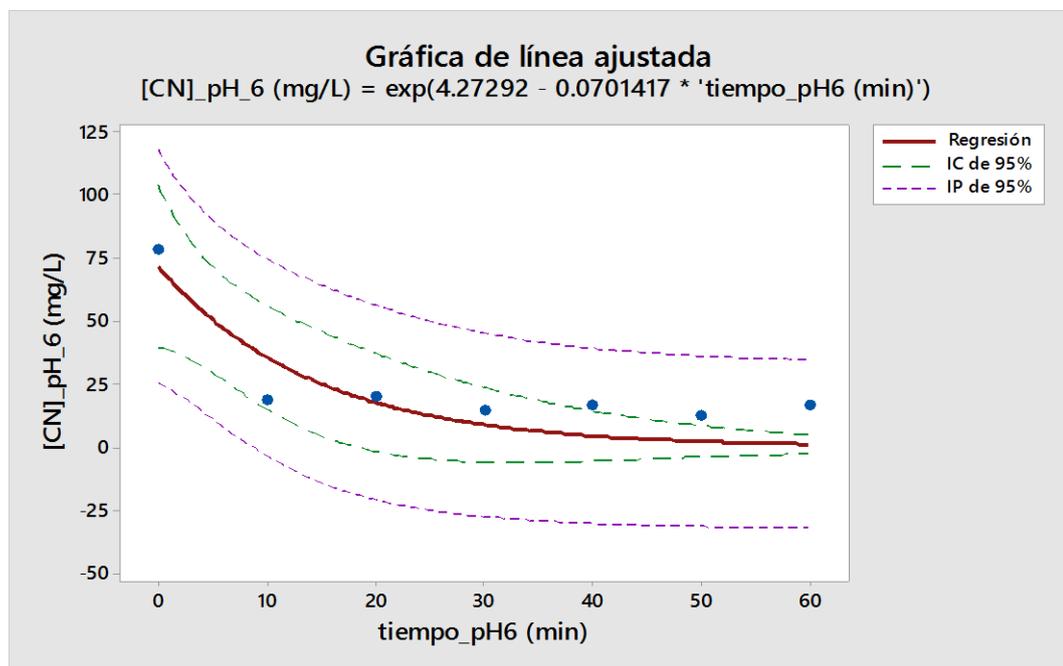


Figura 13: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 200 mg/L con un pH 6.

Fuente: Elaboración propia

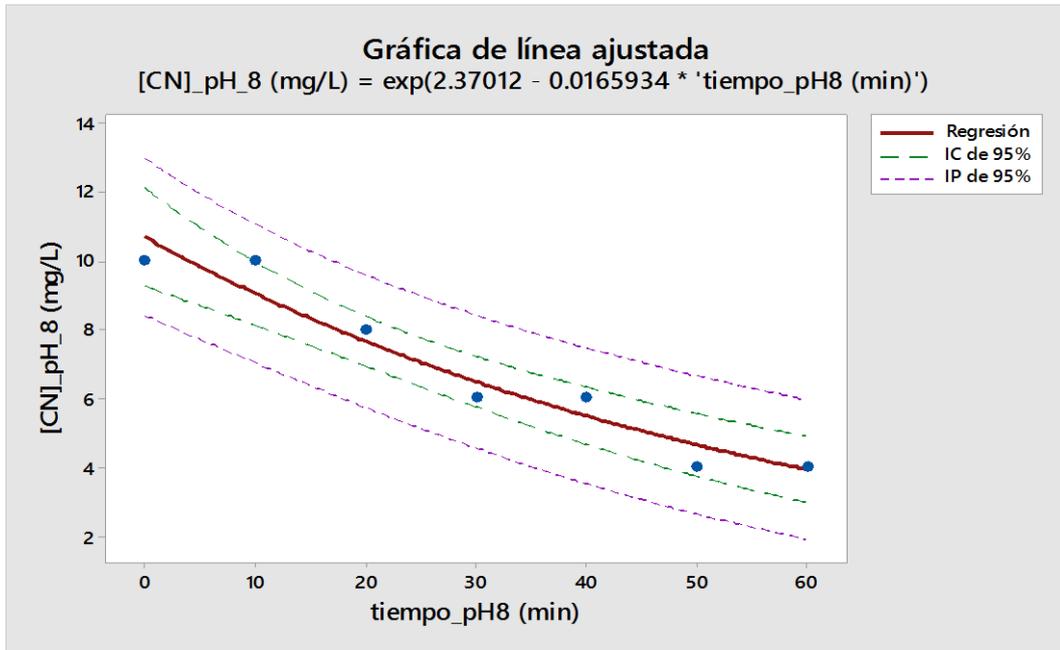


Figura 14: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 200 mg/L con un pH 8.

Fuente: Elaboración propia

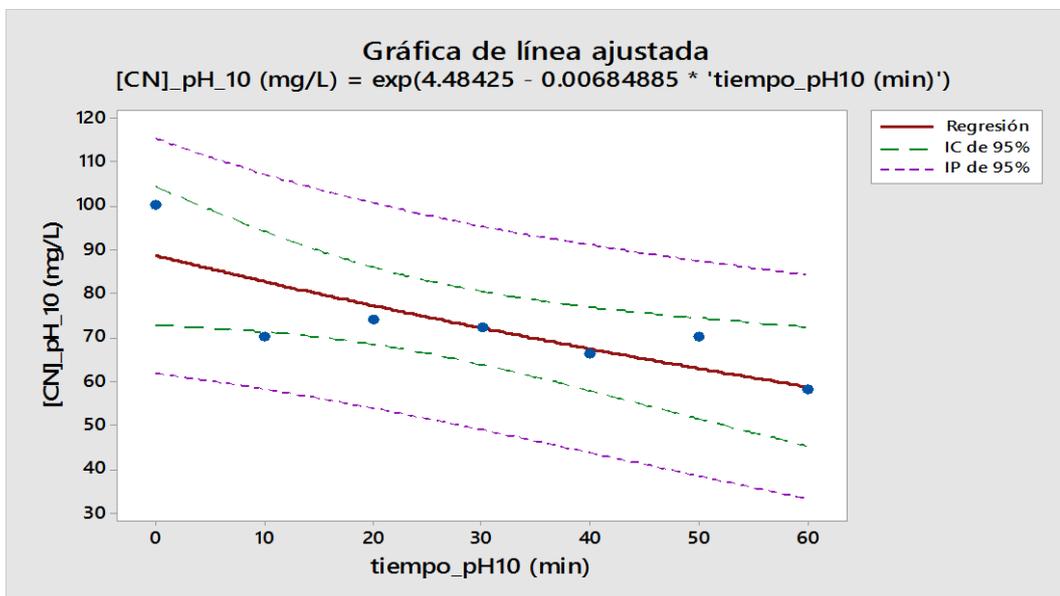


Figura 15: Gráfica de línea ajustada para una concentración de 200 mg/L con un pH 10

Fuente: Elaboración propia

En las figuras 13, 14 y 15, se muestran las gráficas de regresión lineal con un modelo lineal generalizado con enlace logarítmico, obtenido para una concentración inicial de 200 mg/L de CN, a pH 6, 8 y 10.

De dichas gráficas se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$[CN] = e^{(4.27292-0.07014*tiempo)}$$

$$[CN] = e^{(2.37012-0.01659*tiempo)}$$

$$[CN] = e^{(4.48425-0.00685*tiempo)}$$

Tabla 11:

Datos obtenidos de gráficas de línea ajustada a distintas concentraciones y pHs

CT	pH	theta1	Co=exp(theta1)	K=theta2	Promedio Co	SCo	Promedio K	Sk
50	6	3.78384	43.98	-0.01764	57.15	13.927303	-	0.032829915
100	6	4.02054	55.73	-0.07804			0.055273333	
200	6	4.27292	71.73	-0.07014				
50	8	2.40608	11.09	-0.05636	9.66	2.15140687	-	0.019966683
100	8	1.97181	7.18	-0.0396			0.037516667	
200	8	2.37012	10.70	-0.01659				
50	10	3.52066	33.81	-0.0129	57.23	28.256771	-	0.004404501
100	10	3.89713	49.26	-0.00433			0.008026667	
200	10	4.48425	88.61	-0.00685				

Fuente: Elaboración propia

Para determinar cuál de las constantes es la más adecuada se hace uso del análisis de varianza, para lo cual se determinó que la constante de velocidad es el promedio general debido a que todas son similares de acuerdo la prueba de Tukey, es decir que la constante K tiene un valor de -0.033605556

d) ANOVA de un solo factor: K vs. pH

Tabla 12:

Hipótesis estadística de ANOVA

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0.05$

Fuente: Elaboración propia

Tabla 13:

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Ph	2	0.003417	0.001709	3.43	0.102
Total	8	0.006409			

Fuente: Elaboración propia

Según la tabla 13, no existe diferencia significativa entre las medias debido a que el valor de $p = 0.102$ es mayor a $\alpha = 0.05$.

Tabla 14:

Comparaciones en parejas de Tukey

pH	N	Media	Agrupación
10	3	-0.00803	A
8	3	-0.0375	A
6	3	-0.0553	A

Fuente: Elaboración propia.

Según la tabla 14, comparación en parejas de Tukey para el K o constante de velocidad, indica que todas las medias a distinto pH no son significativamente diferentes debido a que comparten letras.

Tabla 15:

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
8 – 6	0.0178	0.0182	(-0.0382, 0.0737)	0.97	0.618
10 – 6	0.0472	0.0182	(-0.0087, 0.1032)	2.59	0.091
10 – 8	0.0295	0.0182	(-0.0265, 0.0854)	1.62	0.309

Nivel de confianza individual = 97.80%

Fuente: Elaboración propia.

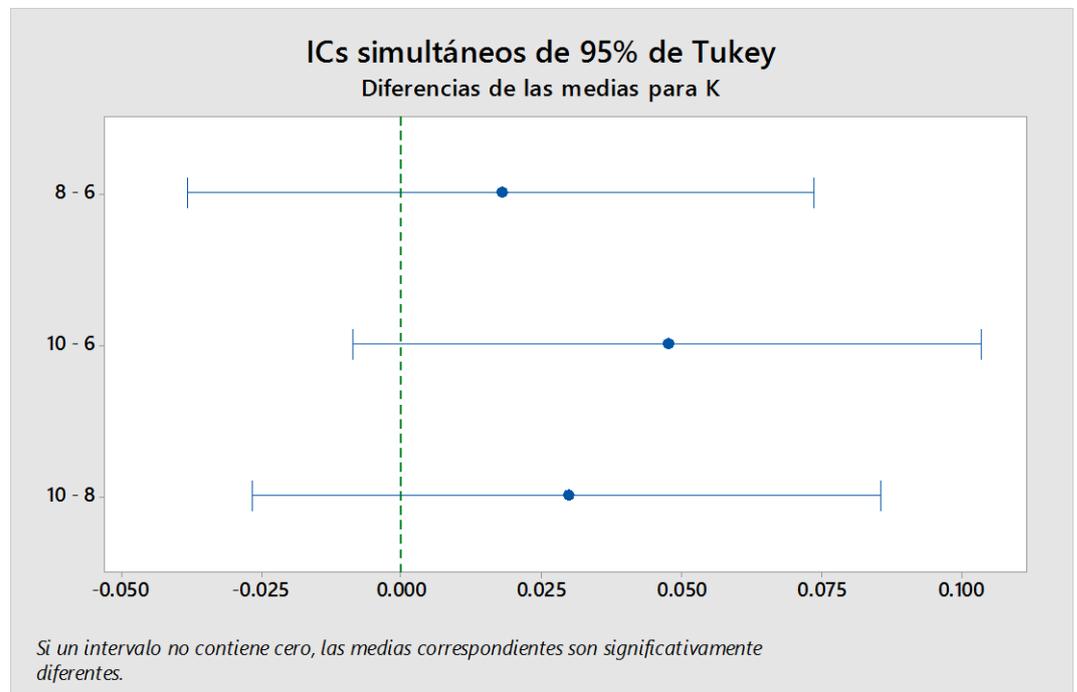


Figura 16: Gráfica de diferencias de las medias para K

Fuente: Elaboración propia

Según la tabla 15 y la figura 16, los intervalos de confianza para la diferencia de las medias incluyen el cero, lo que nos indica que las diferencias no son estadísticamente significativas.

4.1.2.3. Determinar el modelo cinético de reacción.

Para determinar el modelo cinético que mejor oxidación genera se evaluó la concentración inicial condicionada por el pH (tabla 11) haciendo uso de Anova.

a. ANOVA de un solo factor: Co vs. pH

Tabla 16:

Hipótesis estadística de ANOVA

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0.05$

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 17:

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	4518	2259.1	6.80	0.029
Error	6	1994	332.3		
Total	8	6512			

Fuente: Elaboración propia.

Según la tabla 17, existe diferencia significativa entre las medias debido a que el valor de $p = 0.029$ es menor a $\alpha = 0.05$.

Tabla 18:

Comparaciones en parejas de Tukey

pH	N	Media	Agrupación
10	3	57.2	A
6	3	57.15	A
8	3	9.66	B

Fuente: Elaboración propia.

Según la tabla 18, comparación en parejas de Tukey para el C₀, concentración inicial o tiempo 0, indica que la media del pH 8 es significativamente diferente respecto a los otros pHs debido a las diferentes agrupaciones representadas por A y B.

Tabla 19:

Pruebas simultáneas de Tukey para diferencias de las medias

Diferencia de niveles	Diferencia de las medias	EE de diferencia	IC de 95%	Valor T	Valor p ajustado
8 - 6	-47.5	14.9	(-93.2, -1.8)	-3.19	0.043
10 - 6	0.1	14.9	(-45.6, 45.8)	0.01	1.000
10 - 8	47.6	14.9	(1.9, 93.2)	3.20	0.043

Nivel de confianza individual = 97.80%

Fuente: Elaboración propia.

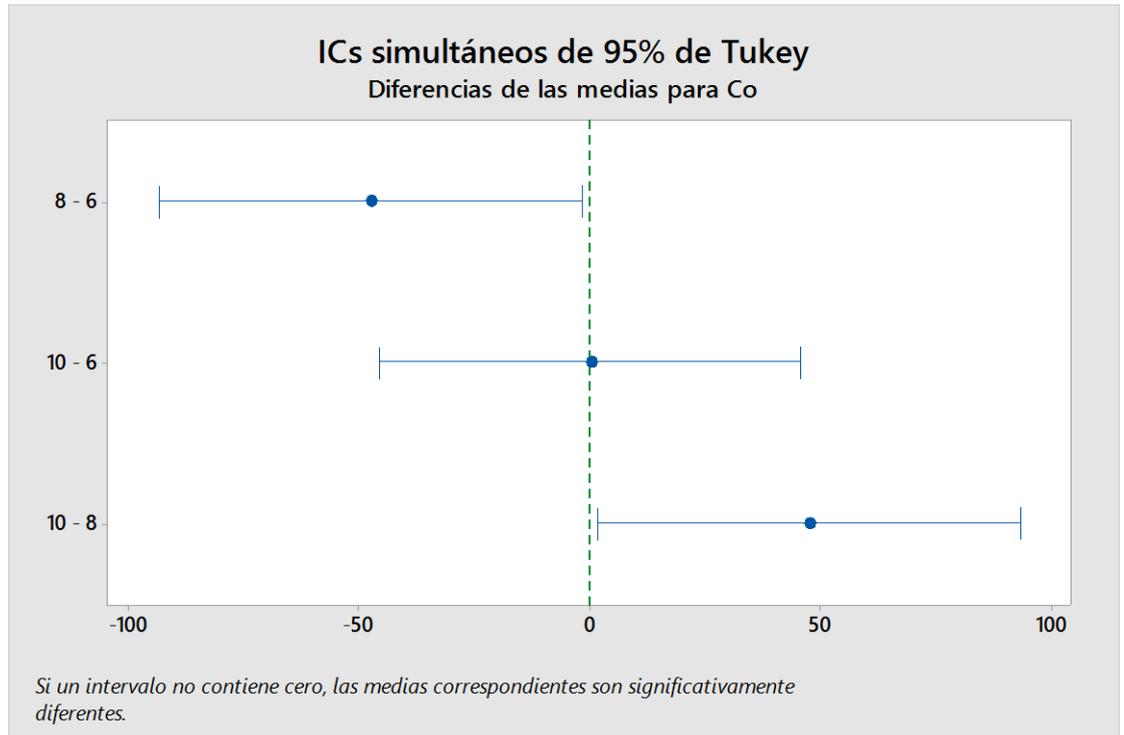


Figura 17: Gráfica de diferencias de las medias para Co

Fuente: Elaboración propia

Según la tabla 19 y la figura 17, los intervalos de confianza para la diferencia de las medias de: 8 y 6 es de -93.2 a -1.8 y de 10 y 8 es de 1.9 a 93.2; los mencionados rangos no incluyen el cero, lo que nos indica que la diferencia es estadísticamente significativa entre pares. El resto de los intervalos de confianza incluyen el cero, por lo tanto, se considera que las diferencias no son estadísticamente significativas.

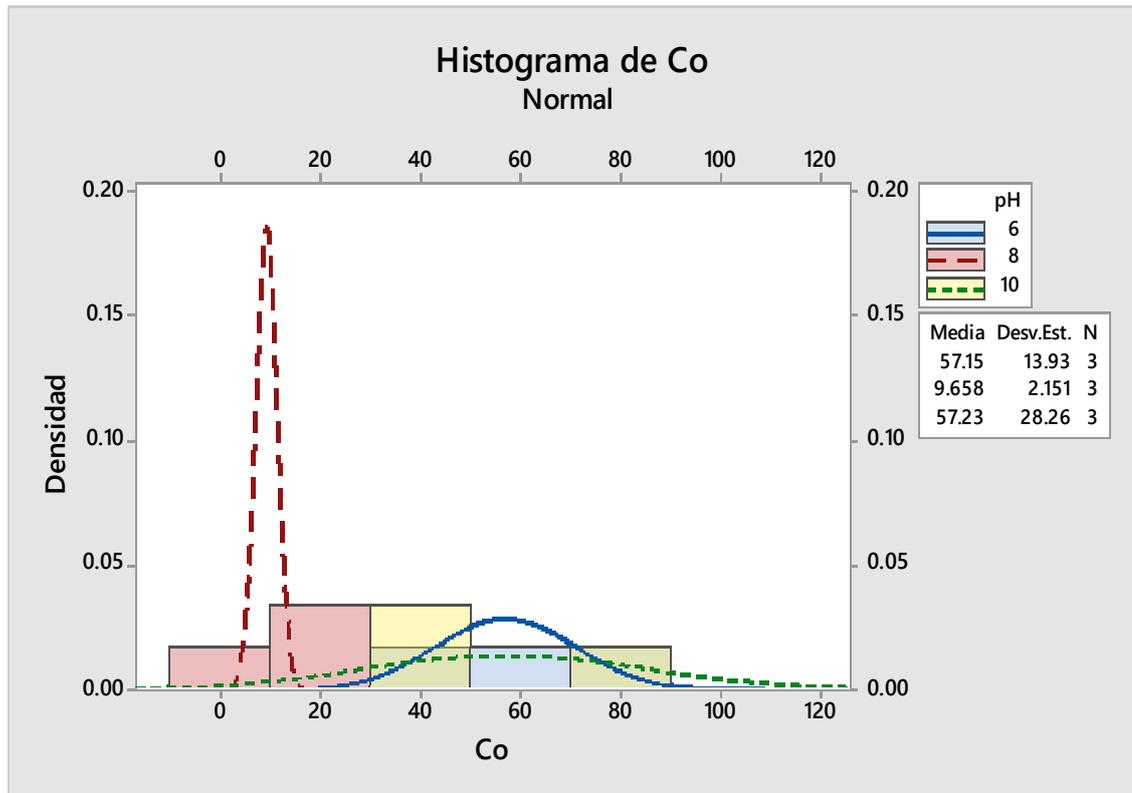


Figura 18: Histograma de Co

Fuente: Elaboración propia

Según el histograma de la figura 18, la concentración inicial más representativa es la que se acerca a una distribución normal, para este caso es el de pH 6, seguido del pH 10.

Debido a que todas las medias son diferentes no podemos seleccionar el promedio, por lo tanto, la mejora opción es la de mayor concentración inicial, para este caso es el de pH 10 y pH 6, mas no a pH 8.

4.1.2.4. Aplicación de Gibbs

$$\Delta = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -(RT \ln K)$$

$$\Delta G^\circ = -[RT \ln \left(\frac{e^{K \cdot T}}{C_0} \right)]$$

$$\Delta G^\circ = -[8.314 * 293 \ln \left(\frac{e^{-0.034 * 60}}{0.0022} \right)]$$

$$\Delta G^\circ = -9937.18 \text{ J/mol}$$

Debido a que nuestro resultado es menor a cero, nuestro proceso será espontáneo.

4.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los resultados manifestados en el apartado anterior, se muestra la variación de la concentración de cianuro libre a diferentes niveles de pH, siendo el flujo de inyección de ozono, constante. Además, las concentraciones del cianuro libre expuesto al ozono a diferentes tiempos, disminuyen hasta valores considerables.

La disminución de la concentración del cianuro libre, no es el propósito central de esta investigación, puesto que el objetivo es determinar los parámetros de oxidación más óptima para la minimización del cianuro libre, siendo estos el orden y la constante de velocidad de reacción (k); en consecuencia, la eficiencia del tratamiento depende de los parámetros de oxidación.

Por lo tanto, el primer postulado a discutir es: “El efecto de la reacción del agua sobre la eficiencia de la ozonización”. Según Rice¹, postula que la reacción del agua no influye en el proceso de ozonización, es decir que el pH (considerado como la reacción del agua) no influye en la aplicación de ozono para la eliminación del cianuro, por lo que es un parámetro que no se debe tener en cuenta. Sin embargo, Soto² postula que el proceso de ozonización depende de la reacción del agua.

Nuestro estudio se inclina al postulado de Soto, puesto que él ha determinado la eficiencia de oxidación con una concentración inicial de cianuro de 200 mg/L, obteniendo un 25% a un pH 6 y un 95% a un pH 10, demostrando que la reacción del agua (pH) influye en el proceso de ozonización. Mingguo Lin³ y compañía, evaluaron a un pH de 5 y 9, siendo el segundo el que ha generado mayor eliminación de cianuro. En nuestro caso, la influencia es similar, puesto que hemos elaborado pruebas a un pH 6, 8 y 10, siendo la concentración del cianuro de 50, 100 y 200 ppm.

Para determinar si la oxidación del cianuro con ozono es óptimo, nos basamos en la cinética química, por ende los parámetros de orden y la constante de reacción de velocidad son lo que nos indicaran si el proceso es eficiente o no.

¹ El Artículo de R.G. Rice, 1997, titulado: “Application of ozone for industrial wastewater Treatment”, explica detalladamente el punto discutido.

² H. Soto, F. Nava, J. Leal and J. Jara, Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings, Min. Eng., 8 (2000), contradice o refuta el postulado de Rice; Soto, detalla las razones del porque la reacción del agua influye en la eficiencia del proceso de ozonización.

³ “Cyanide Containing Wastewater Treatment by Ozone Enhanced Catalytic Oxidation over Diatomite Catalysts” estudio de Mingguo, el cual explica la influencia del pH sobre el proceso de ozonización en la página 4.

En la tabla 11, se muestra las concentraciones iniciales que han reaccionado a los distintos pH, siendo el de 6 y 10, los que remueven con mayor proporción al cianuro, debido a que presentan una concentración inicial promedio de 57.15 y 57.23 ppm, por otro lado el de pH 8, no remueve como los dos anteriores, ya que solamente oxida 9.66 ppm. Esto nos demuestra nuevamente que el pH influye en el proceso de ozonización. Hasta aquí el primer postulado.

En el segundo postulado, nos basaremos en la concentración del cianuro libre que ha sido oxidado por el ozono, por lo que recurriendo a las constantes THETA (Θ) 1 y 2, son útiles para la determinación de la concentración inicial oxidada y la constante de velocidad de reacción.

De los estudio de Mingguo Lin y compañía; Urszula Kepa y compañía; N. Pueyo y compañía, realizaron pruebas de ozonización a distintos pH, concentraciones de cianuro y tiempos. Siendo el de Mingguo Lin quien utilizó un análisis estadístico para desarrollar la cinética química. Él demostró que la correlación es del 98.07% en la remoción de cianuro por la aplicación de ozono y, un pseudo primer orden reacción.

En este estudio, queremos aclarar primero el orden de reacción, el cual ha sido calculado a partir de una regresión no lineal, modelo lineal generalizado con enlace logarítmico, siendo el que mejor se adecua a nuestros resultados y por tanto perteneciente al orden 1.

Y segundo, para calcular la concentración inicial de cianuro oxidado se utiliza el Theta 1, el cual lo expresamos de la siguiente manera $C_o = e^{\Theta_1}$;

en la tabla N° 01, se calcula para los diferentes pH. Y el Theta 2, nos indica el (k) que en consecuencia es la constante de velocidad.

Por lo tanto, se infiere que los pH 6 y 10 quienes oxidan una concentración de cianuro de 57.15 y 57.23 ppm, influyen en el proceso de ozonización; además, con los parámetros de orden y constante de velocidad se dedujo las concentraciones iniciales oxidadas, dando mayor realce al proceso de ozonización.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- Podemos concluir que nuestra oxidación de CN Libre es de primer orden.
- Se determinó que la constante de velocidad (K) tiene un valor de - 0.033605556.
- Se determinó que el modelo cinético más apropiado para oxidar el CN libre aplicando ozono es a pH 6 y 10 con sus respectivas concentraciones iniciales, en donde la constante de velocidad es $K = -0.033605556$ ($pH\ 6 = 57.15 * e^{-0.033605556 * tiempo}$); $pH\ 10 = 57.23 * e^{-0.033605556 * tiempo}$
- Los parámetros cinéticos para la oxidación de CN libre aplicando ozono son primer orden y la constante de velocidad (K) que tiene un valor de - 0.033605556

5.2. RECOMENDACIONES

- Se recomienda utilizar los pHs 6 y 10 para la oxidación del CN libre, ya que son más óptimos
- Se recomienda a las empresas privadas implementar tecnologías más limpias para sus tratamientos de aguas residuales, como una planta de tratamiento por ozono para oxidación de sustancias peligrosas.
- Se recomienda a las autoridades de la universidad brindar el apoyo necesario para próximos estudios que se realicen por medio de ozono, ya que es un tratamiento menos nocivo para el ambiente.

- Se recomienda a futuros tesisistas seguir investigando sobre tratamiento por ozono, enfocándose en CN total.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anónimo (2002). *Minería, Minerales y Desarrollo Sustentable*. Recuperado de <http://pubs.iied.org/pdfs/G00684.pdf>.

Anónimo (2016) *¿Qué es el ozono?* Dirección de Monitoreo Atmosférico. Recuperado de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/noticias/que-es-ozono/quees-ozono.pdf>.

Anónimo (s.f). *Nitrato de Plata*. ECURED. Recuperado de https://www.ecured.cu/Nitrato_de_plata.

Anónimo (2012). *Definiciones y Siglas Para el Código Internacional para el Manejo de Cianuro*. Instituto Internacional para el manejo del Cianuro. Recuperado de https://www.cyanidecode.org/sites/default/files/sppdf/DefinitionsSpanish2_13.pdf

Arévalo, C. (2011). *Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con Peróxido de Hidrogeno en un laboratorio de análisis de minerales*. (Tesis de Pregrado). Universidad nacional mayor de San Marcos, Lima, Perú.

Carrasco, L. y Castañeda, L. (2013). *Química Experimental*. Lima, Perú: Macro E.I.R.L.

Carranza, L. y Zambrano, C. (2014). *Influencia de la dosificación de cloro y peróxido de hidrógeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en minera Yanacocha S.R.L.* (Trabajo de Investigación). Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo, Perú.

Cedrón, J., Landa, V. y Cedrón, J. (2011) *Cálculo de concentraciones en el tiempo*. Recuperado de:

<http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/25-calculo-de-concentraciones-en-el-tiempo.html>

Díaz, W. (2014). *Propuesta de implementación y evaluación de tratamiento por Oxígeno Singlet para remover cianuro y subproductos de un proceso de cloración alcalina*. Recuperado de:

http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/10452/1/diaz_pw.pdf

Guerrero, J. (2013). *Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica*. Recuperado de:

https://www.researchgate.net/publication/258499252_Cianuro_Toxicidad_y_Destruccion_Biologica

Guro, M., Bremen, W. y Holden, T. (1984). *Oxidation of cyanides in industrial wastewaters by ozone. Conference on Cyanide and the Environment*, Tucson, Arizona, USA. Colorado State University. 341-346.

Hernández, R., Fernández, C. y Baptista, M. (2014). *Metodología de la Investigación*. México: Mc Graw Hill.

Johnson, K. (s.f). *Propiedades físicas químicas y toxicológicas*. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/113401706/propiedades-fisicas-quimicas-y-toxicologicas>

Lottermoser, B. (2010). *Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Doi: 10.1007/978-3-642-12419-8.

Marsden, J., & House, C. (2009). *The Chemistry of Gold Extraction*. Recuperado de https://books.google.com.pe/books?id=OuoV-o_XfEC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.

Morán, R. (2013). *Preguntas y respuestas sobre minería*. Lugar de publicación: Greenpeace. Recuperado de: http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2013/cambio_climatico/Informe-Moran-mineria.pdf

Moreno, A. (s.f.). *Cinética Química*. Instituto de la Química – UNAM. Recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CINETICAQUIMICAACTUALIZADO_19881.pdf

Nava, F., Elorza, E., Uribe, A. y Barriga, F. (s.f). *Eliminación de cianuro por oxidación con ozono- experiencia del Cinvestav-*. Recuperado de <http://www.rilize.com/OZONO%20ELIMINACION%20DE%20CIANURO%20POR%20OXIDACION%20CON%20OZONO.pdf>

Ordaz, J. y Esbert R. (1988). *Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción*. Departamento de Geología, Universidad de Oviedo. España.

Oxidación vs. reducción. (s.f.). *Oxidación y reducción*. Recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/redox_25441.pdf

Oxidación y reducción. (s.f.). *Oxidación y reducción*. Recuperado de:
<http://docentes.educacion.navarra.es/metayosa/bach2/pdf/Conceptos%20b%C3%A1sicos%20de%20qu%C3%ADmica.pdf>

Pérez, M. (s.f.). *Tratamientos con Ozono*. Recuperado de:
https://cosemarozono.com/descargas/recuperacion_aguas_residuales.pdf

Pinto, M. (2013). *Estudio sobre la cinética de reacción del gas ozono (O₃) con iones de cianato (CNO⁻) en aguas residuales del proceso Macarthur-Forrest (Tesis de Pregrado)*. Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Popper, K. (1998). *The World of Parmenides*. Londres: Routledge.

Rice, G. (1997). *El efecto de la reacción del agua sobre la eficiencia de la ozonización*. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/>

Ruiz, A. (2004) *Situación y tendencias de la minería aurífera y del mercado internacional del oro*. Lugar de publicación: Naciones Unidas CEPAL.
Recuperado de:
https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/6438/S045359_es.pdf;jsessionid=AC575E99E410058F1B1F08B2CE1591CE?sequence=1

Sánchez, M., Carrillo, F., Fraga, F. & Soria, M. (2014) *Ozonation of Cyanide Catalyzed by Activated Carbon*. Recuperado de
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2014.965804?scroll=top&needAccess=true>.

Soto, H. (2000) *Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings*. (Min. Eng.,8). Czestochowa, Poland. Recuperado de:
<https://www.sciencedirect.com/>

Teixeira, L., Churampi, M., Marquez, C., Yokoyama, L. y de Fonseca, F. (2013) *Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite*. Recuperado de:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687513001957>

Wark, K. y Richards, D. (2001). *Termodinámica*. Madrid, España: Concepción Fernández Madrid.

ANEXOS

ANEXO A



Figura 19: Tesista midiendo el pH de las muestras acondicionadas.

Fuente: Elaboración propia.



Figura 20: Tesistas realizando el pesaje y apunte necesario de los reactivos a usar en la determinación de la concentración de Cianuro Libre.

Fuente: Elaboración propia.



Figura 21: Inyección del Ozono en la muestra en donde se observa el esquema general de las pruebas.

Fuente: Elaboración propia.



Figura 22: Tesistas realizando las pruebas, toma de muestras (izquierda) y titulación (derecha) para la determinación del Cianuro libre.

Fuente: Elaboración propia.

ANEXO B

Método Titrimétrico 4500-CN- D de los Métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales

4500-CN⁻ D. Titrimetric Method

1. General Discussion

Principle: CN⁻ in the alkaline distillate from the preliminary treatment procedure is titrated with standard silver nitrate (AgNO₃) to form the soluble cyanide complex Ag(CN)₂⁻. As soon as all CN⁻ has been complexed and a small excess of Ag⁺ has been added, the silver-sensitive indicator, *p*-dimethylaminobenzalrhodanine, detects the excess Ag⁺ and immediately changes color from yellow to salmon.¹ The distillation has provided a 2:1 concentration. The indicator is sensitive to about 0.1 mg Ag/L. If titration shows that CN⁻ is <1 mg/L, examine another portion colorimetrically or potentiometrically.

2. Apparatus

Koch microburet, 10-mL capacity.

3. Reagents

a. Indicator solution: Dissolve 20 mg *p*-dimethylaminobenzalrhodanine in 100 mL acetone.

b. Standard silver nitrate titrant: Dissolve 3.27 g AgNO₃ in 1 L reagent water. Standardize against standard NaCl solution, using the argentometric method with K₂CrO₄ indicator, as directed in Section 4500-Cl⁻.B.

Dilute 500 mL AgNO₃ solution according to the titer found so 1.00 mL is equivalent to 1.00 mg CN⁻.

c. Sodium hydroxide dilution solution: Dissolve 1.6 g NaOH in 1 L reagent water.

4. Procedure

a. Take a measured volume of sample from the absorption solution so the titration will require approximately 1 to 10 mL AgNO₃ titrant. Dilute to 100 mL (or some other convenient volume to be used for all titrations) using the NaOH dilution

5. Calculation

$$\text{mg CN}^{-}/\text{L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{mL original sample}} \times 250/\text{mL portion used}$$

where:

A = mL standard AgNO₃ for sample and
B = mL standard AgNO₃ for blank.

6. Precision and Bias²

Based on the results of six operators in three laboratories, the overall and single-operator precision of this method within its designated range may be expressed as follows:

$$\text{Reagent water: } S_T = 0.04x + 0.038$$

$$S_o = 0.01x + 0.018$$

$$\text{Selected water matrices: } S_T = 0.06x + 0.711$$

$$S_o = 0.04x + 0.027$$

where:

S_T = overall precision, mg/L,
S_o = single-operator precision, mg/L, and
x = cyanide concentration, mg/L.

Recoveries of known amounts of cyanide from reagent water and selected water matrices are:

Medium	Added mg/L	Recovered mg/L	<i>n</i>	<i>S_r</i>	Bias	% Bias
Reagent water	2.00	2.10	18	0.1267	0.10	5
	5.00	4.65	18	0.2199	-0.35	-7
	5.00	5.18	18	0.2612	0.18	4
Selected water matrices	2.00	2.80	18	0.8695	0.80	40
	5.00	5.29	18	1.1160	0.29	6
	5.00	5.75	18	0.9970	0.75	15

7. References

1. RYAN, J.A. & G.W. CULSHAW. 1944. The use of *p*-dimethylamino-benzylidene rhodanine as an indicator for the volumetric determination of cyanides. *Analyst* 69:370.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. 1987. Standard Test Methods for Cyanides in Water; Research Rep. D2036:19-1131. Philadelphia, Pa.