



REPUBLICA DEL PERU  
MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS

**GUIA AMBIENTAL PARA EL  
MANEJO DE CIANURO**

UB-SECTOR MINERIA

Volumen XIII

Dirección General de  
Asuntos Ambientales

---

---

REPUBLICA DEL PERU

---

---

MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS

---

---

---

---

GUIA AMBIENTAL PARA  
EL MANEJO DE CIANURO

---

---

SUB-SECTOR MINERIA

DIRECCION GENERAL DE  
ASUNTOS AMBIENTALES  
PROYECTO EMTAL

LIMA - PERU

Adaptado por:

ING. IVAN QUIROZ N.

De: *Technical Guide for the Environmental Management of Cyanide in Mining* - British Columbia Technical and Research Committee on Reclamation, Cyanide Sub-Committee, Preparada por T.W. Higgs Associates Ltd. En asociación con E.V.S. Consultants Ltd., ASL Laboratories Ltd., y Gormely Process Engineering.

# Indice

	Página
<b>1 CAPITULO 1.0 INTRODUCCION .....</b>	<b>1</b>
1.1 Generalidades .....	1
1.2 El cianuro en la Industria Minera del Perú .....	1
1.3 Objetivos de la Guía .....	4
<b>2 CAPITULO 2.0 QUIMICA Y TECNOLOGIA DEL PROCESO DE CIANURACION .....</b>	<b>7</b>
2.1 Introducción .....	7
2.2 Química Básica del Cianuro .....	7
2.2.1 Terminología .....	9
2.2.2 Química del Cianuro y de los Complejos de Cianuro .....	10
2.2.2.1 Cianuro de Hidrógeno .....	10
2.2.2.2 Cianuros Simples .....	12
2.2.2.3 Cianuros Complejos .....	13
2.2.2.4 Disociación e Intercambio .....	15
2.2.2.5 Precipitados Metal - Cianuro de Complejos Metálicos .....	16
2.2.2.6 Productos de Descomposición y Compuestos Afines .....	17
2.3 Química de los Compuestos de Cianuro en el Procesamiento de Minerales .....	20
2.3.1 Lixiviación de Metales Preciosos .....	20
2.3.2 Minerales Sulfurados .....	22
2.3.3 Minerales de Cobre .....	25
2.3.4 Minerales de Hierro .....	26
2.3.5 Minerales de Zinc .....	27
2.3.6 Minerales de Arsénico y Antimonio .....	28
2.3.7 Procesos de flotación .....	28
2.4 Metalurgia del Proceso de Cianuración .....	30
2.4.1 Introducción .....	30
2.4.2 Proceso Merrill Crowe .....	30
2.4.3 Carbón en Lixiviación / Carbón en Pulpa .....	33
2.4.4 Lixiviación en Pilas .....	35
2.4.5 Procesos de Flotación .....	40
2.4.6 Práctica Operativa del Proceso y el Medio Ambiente .....	40
2.5 Características de los Desechos .....	42
2.5.1 Merrill Crowe .....	42
2.5.2 CIP .....	44
2.5.3 Lixiviación en Pilas .....	45
2.5.4 Características de los Efluentes Tratados .....	45
2.6 Comportamiento del Cobre en los Efluentes de Plantas Auríferas .....	49

<b>3</b>	<b>CAPITULO 3.0 SEGURIDAD E HIGIENE INDUSTRIAL .....</b>	<b>53</b>
3.1	Introducción .....	53
3.2	Legislación Pertinente .....	53
3.3	Sistemas de Información sobre Materiales Peligrosos en el Centro de Trabajo .....	53
3.3.1	Educación y Capacitación de los Trabajadores .....	54
3.3.2	Uso de Etiquetas del Proveedor y Etiquetas del Centro de Trabajo .....	54
3.3.3	Uso de Hojas de datos de Seguridad del Material .....	55
3.4	Almacenamiento de Cianuros Alcalinos .....	55
3.4.1	Formas de Presentación del Producto .....	55
3.4.2	Estabilidad del Producto Sólido .....	56
3.4.3	Requerimientos de Almacenamiento .....	57
3.5	Manejo de los Cianuros Alcalinos en la Planta .....	57
3.5.1	Vaciado de los Contenedores Sólidos .....	57
3.5.2	Procedimiento de Preparación de la Solución .....	58
3.5.3	Protección contra la Exposición .....	59
3.6	Equipo para el Manejo de Soluciones de Cianuro de Sodio .....	61
3.6.1	Materiales de Construcción .....	61
3.6.2	Tanque de Almacenamiento de la Solución .....	61
3.6.3	Agitadores, Bomba, Tubería y Mangueras .....	62
3.6.4	Control de Drenaje .....	63
3.6.5	Filtros .....	63
3.6.6	Indicador de Niveles y Alarmas .....	64
3.6.7	Indicadores de Temperatura, Aislamiento, Calentamiento y Enfriamiento .....	64
3.7	Instrumentos de Seguridad .....	64
3.7.1	Control de pH .....	64
3.7.2	Sistemas Automáticos de Alarma para HCN .....	65
3.7.3	Análisis mediante el tubo "Drager" .....	65
<b>4</b>	<b>CAPITULO 4.0 MEDICION DEL CIANURO .....</b>	<b>67</b>
4.1	Introducción .....	67
4.2	Recolección de Muestras .....	67
4.2.1	Recolección y Manipuleo de las Muestras .....	68
4.2.2	Preservación .....	69
4.2.3	Etiquetado, Catalogación y Embarque de las Muestras .....	70
4.3	Procedimientos de Análisis .....	72
4.3.1	Métodos para el Análisis de Cianuro Total (TCN) .....	72
4.3.1.1	Método Manual .....	73
4.3.1.2	Método Automático .....	75

# Indice

4.3.1.3	Método Semi-Automático .....	75
4.3.2	Cianuro Disociable con Acido Débil .....	76
4.3.3	Cianuro Libre .....	77
4.3.4	Especies de Cianuro .....	77
4.3.5	Otros Parámetros .....	78
4.3.6	Seguridad .....	79
4.4	Evaluación de los Resultados .....	79
4.4.1	Garantía de Calidad (QA) y Control de Calidad (QC) .....	79
4.4.2	Límites de Detección y Cuantificación .....	83
4.4.3	Variabilidad Analítica .....	84
4.5	Selección de Laboratorios .....	85
4.5.1	Análisis en las Instalaciones de la Mina .....	86
4.5.2	Selección de un Laboratorio Comercial .....	86
4.6	Resumen de las Recomendaciones .....	87
<b>5</b>	<b>CAPITULO 5.0 NORMAS Y MONITOREO .....</b>	<b>91</b>
5.1	Introducción .....	91
5.2	Normas .....	91
5.3	Monitoreo Ambiental .....	93
<b>6</b>	<b>CAPITULO 6.0 TECNOLOGIA DEL TRATAMIENTO DEL CIANURO .....</b>	<b>97</b>
6.1	Introducción .....	97
6.2	Perspectiva Histórica .....	97
6.3	Procesos Alternativos y Aplicaciones .....	98
6.4	Proceso Inco de Oxidación SO <sub>2</sub> - Aire .....	99
6.4.1	Descripción y Química del Proceso .....	99
6.4.2	Equipo del Proceso SO <sub>2</sub> - Aire .....	103
6.4.3	Rendimiento del Tratamiento SO <sub>2</sub> - Aire .....	105
6.5	Oxidación con Peróxido de Hidrógeno .....	108
6.5.1	Descripción y Química del Proceso .....	108
6.5.2	Equipo para el Proceso con Peróxido de Hidrógeno .....	109
6.5.3	Rendimiento del Proceso con Peróxido de Hidrógeno .....	111
6.6	Degradación Natural .....	112
6.6.1	Mecanismos de Degradación Natural .....	112
6.6.2	Química y velocidad del proceso de degradación natural .....	113
6.6.2.1	Especies de cianuro .....	113
6.6.2.2	Caída del pH .....	114
6.6.2.3	Volatilización .....	114
6.6.2.4	Disociación de Complejos Metal - Cianuro .....	114
6.7	Degradación Biológica .....	116
6.8	Clorinación Alcalina .....	117

6.8.1	Química de la Clorinación Alcalina .....	117
6.8.2	Aplicaciones de la Clorización Alcalina .....	118
6.9	Tecnología del Reciclaje del Cianuro .....	119
6.9.1	AVR (Acidificación, Volatilización y Reneutralización) .....	119
6.9.2	Intercambio Iónico .....	119
<b>7</b>	<b>CAPITULO 7.0 COMPORTAMIENTO Y DESTINO DEL CIANURO</b>	
	<b>EN EL MEDIO AMBIENTE .....</b>	<b>121</b>
7.1	Introducción .....	121
7.2	Distribución del Cianuro en la Naturaleza .....	121
7.2.1	Medio Terrestre .....	121
7.2.2	Medio Acuático .....	122
7.3	Destino y Comportamiento del Cianuro Resultante de la Actividad Minera .....	124
7.3.1	El Cianuro en Aguas Subterráneas .....	124
7.3.2	El Cianuro en Aguas Superficiales .....	127
7.4	Destino y Comportamiento en las Canchas de Relave Clausuradas y Pilas Abandonadas .....	129
<b>8</b>	<b>CAPITULO 8.0 PLANEAMIENTO Y EVALUACION .....</b>	<b>131</b>
8.1	Evaluación de Impacto Ambiental .....	131
8.1.1	Evaluación Metalúrgica .....	131
8.1.2	Evaluación Preliminar del Tratamiento de Efluentes .....	131
8.1.3	Evaluación y Selección de las Alternativas de Almacenamiento de Relaves y Reciclaje del Agua .....	132
8.1.4	Programa de Planta Piloto .....	132
8.1.5	Balance de Agua .....	132
8.1.6	Cargas de Contaminante .....	133
8.1.7	Predicción de la Calidad del Agua del Cuerpo Receptor .....	133
8.1.8	Evaluación del Impacto Ambiental .....	133
8.2	Evaluación de los Riesgos .....	133
8.3	Planes de Contigencia del Balance de Agua .....	136
8.4	Desarrollo de los Planes de Cierre .....	138
<b>9</b>	<b>CAPITULO 9.0 REQUERIMIENTOS DE INVESTIGACION Y DESARROLLO .....</b>	<b>141</b>
9.1	Introducción .....	141
9.2	Análisis del Cianuro .....	141
9.3	Determinación de la Toxicidad del Efluente .....	141
9.4	Comportamiento de Sustancias Presentes en Soluciones de Cianuro .....	142
9.5	Aplicación de los Métodos de Tratamiento de Efluentes de Cianuro .....	142
9.6	Ciclo del Cianuro en la Naturaleza .....	142

# Indice

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA .....	145
ANEXO A PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS .....	159
ANEXO B ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE CIANURO .....	165
ANEXO C INFORMACION SUPLEMENTARIA-SEGURIDAD E HIGIENE INDUSTRIAL .....	173
ANEXO D TOXICOLOGIA DEL CIANURO .....	185
ANEXO E METODOS DE EVALUACION DE TOXICIDAD .....	203
ANEXO F CASOS TIPO .....	217
ANEXO G HOJAS DE INFORMACION SOBRE MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA MATERIALES .....	241





## CAPITULO 1.0 INTRODUCCION

### 1.1 Generalidades

El término cianuro sirve para designar a una familia de compuestos químicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple. La palabra cianuro tiene connotaciones negativas debido a que muchos de sus compuestos presentan propiedades sumamente tóxicas o letales, como lo demuestra su aplicación en venenos.

Generalmente se desconoce que los compuestos de cianuro se encuentran en la naturaleza y en un gran número de plantas alimenticias, entre las que figuran las almendras, cerezas, legumbres, alfalfa, rábanos, repollos, col, coliflor, brócoli y nabos. Las personas suelen entrar en contacto con los compuestos de cianuro a través de alimentos y otros productos, que son eliminados por el hígado, por lo que no llegan a alcanzar concentraciones dañinas para la salud.

La combustión de un gran número de sustancias naturales y sintéticas como la lana, seda, acrílicos y poliuretanos produce desprendimiento de cianuro de hidrógeno. Se cree que el envenenamiento por cianuro sea una de las principales causas mortales entre las víctimas de los incendios.

Los compuestos de cianuro poseen un gran número de propiedades beneficiosas, lo que ha dado lugar a su producción comercial y aplicación industrial. El cianuro de sodio es el compuesto de cianuro que se utiliza con mayor frecuencia en la industria minera, seguido del cianuro de calcio. El cianuro de sodio se obtiene por reacción del hidróxido de sodio con el cianuro de hidrógeno.

Las concentraciones de los compuestos sintéticos de cianuro que se emplean en los procesos industriales son mucho más elevadas que aquéllas que se encuentran en la naturaleza y son tóxicas para una serie de organismos. En consecuencia, el empleo industrial de los compuestos de cianuro debe ser controlado, con el fin de evitar su descarga en concentraciones que excedan la capacidad de asimilación del medio ambiente.

### 1.2 El Cianuro en la Industria Minera del Perú

En la industria minera peruana, el cianuro de sodio es empleado para la lixiviación del oro en el proceso conocido como cianuración. También se utiliza como depresor de sulfuros en la flotación de minerales.

# Introducción

En 1994, el cianuro era empleado en 30 plantas de cianuración según se muestra en el cuadro 1.1 donde también se indica el departamento de ubicación de estas plantas así como su respectiva capacidad de tratamiento.

**Cuadro 1.1**

## **Plantas de cianuración del Perú**

**(Fuente Inventario y Control de Plantas de Beneficio a 1995 M.E.M.)**

<b>Compañía Minera</b>	<b>Departamento</b>	<b>Capacidad TM/día</b>
Cía Minera San Nicolás	Cajamarca	200
Cía Minera Conlanso S.A.	Cajamarca	120
Minera Yanacocha S.A.	Cajamarca	50,000
Aurífera Igor S.A.	La Libertad	100
Cía Minera Aurífera Maraón	La Libertad	50
Cía Minera Poderosa S.A.	La Libertad	450
Pablo Tarnawiecki	La Libertad	15
Consorcio Minero Horizonte	La Libertad	400
Minera Aurífera Retamas S.A	La Libertad	700
Cía Aurífera Real Aventura	La Libertad	25
Oblitas Herrera	La Libertad	25
Aurífera Maraón S.A.	La Libertad	200
Cía Min. Aurífera Santa Rosa	La Libertad	100
Cía Minera San Nicolás Otoa	Ayacucho	40
Aurífera Korijaqui S.A.	Ayacucho	150
Cía Minera Zorro Plateado S.A	Ica	20
Aurífera Carolina del Sur S.A	Ica	15
Cía Minera Caraveli S.A.	Arequipa	20
Alvarez Sanz Claudio	Arequipa	50
Cía Minera Aurífera Bonanza	Arequipa	50
Cía Minera Santa Kame S.A.	Arequipa	15
Minera Belén S.A.	Arequipa	11
Inversiones Mineras del Sur	Arequipa	200
Minera Aurífera Calpa S.A.	Arequipa	600
Minera Laytaruma S.A.	Arequipa	18
Minas Ocoña S.A.	Arequipa	700
Molino de Oro S.A.	Arequipa	700
Minera Sucahuaylla S.A.	Apurímac	50
Cía Minera Nueva California	Ancash	100

Se estima que el uso del cianuro aumentará en proporción al incremento de la producción de oro. Esta producción ha experimentado un crecimiento espectacular en los últimos cinco años (ver cuadro 1.2). Entre 1995 y fines de siglo se calcula un incremento de 165 % mediante la aplicación de procesos de cianuración en una mayoría de casos. Se espera que al final de este periodo el oro represente el 21 % del PBI minero (Fuente: Plan Referencial de Minería 1994-2003, Ministerio de Energía y Minas. Lima 1994).

# Introducción

**Cuadro 1.2**

**Producción de oro en el Perú (Fuente Ministerio de Energía y Minas, cifras en kilogramos)**

	AÑOS					
	1990	1991	1992	1993	1994	1995
<b>GRAN MINERÍA</b>						
Producción en concentrados	721	785	866	890	1,062	626
Producción de oro	181	103	100	2,698	9,160	7,901
<b>MEDIANA MINERÍA</b>						
Producción en concentrados	3,034	3,513	1,909	1,419	2,367	1,750
Producción de oro	2,899	3,331	4,197	4,441	6,199	3,531
<b>PEQUEÑA MINERÍA</b>						
Producción en concentrados	149	438	308	205	182	9
Producción de oro	1,395	2,286	1,359	3,220	2,843	1,452
<b>LAVADEROS Y ARTESANALES</b>	11,800	12,150	15,503	17,445	24,500	12,240
<b>TOTALES</b>	<b>20,179</b>	<b>22,606</b>	<b>24,242</b>	<b>30,318</b>	<b>46,313</b>	<b>27,509</b>

La producción en 1989 fue de 9,898 kilogramos. Las cifras de producción que se consignan para 1995 corresponden a los meses de Enero a Junio. Se estima que en 1995 la producción total llegará a 51,000 kilogramos. De los 46,313 kg de oro producidos en 1994, 17,102 kilogramos fueron producidos en plantas de cianuración lo que representa el 36.9% del total. Se estima que estas plantas utilizaron 250 TM de cianuro en aquel año.

La producción de lavaderos y de mineros artesanales que habitualmente utilizan amalgamación, representa el 52.9 % de la producción de oro mientras que el 10.2 % corresponde al oro obtenido en concentrados.

El cianuro, como se indicó previamente, también se emplea como depresor de sulfuros de cobre, zinc y pirita en un gran número de plantas que realizan flotación diferencial de minerales sulfurados. Si bien la posible aplicación de reactivos alternativos al cianuro viene siendo estudiada, la probada eficiencia de la cianuración y el grado de dominio de la tecnología alcanzado en nuestro país, harán difícil su sustitución en el mediano plazo por procesos que requieren de un desarrollo tecnológico adicional (uso de tiourea o tiosulfato como lixiviantes del oro).

## 1.3 Objetivos de la Guía

El objetivo de la presente guía, es poner al alcance de quienes tienen la responsabilidad del manejo y control ambiental del cianuro en la industria minera peruana, una fuente confiable de información técnica. El contar con un conjunto de conocimientos accesible a todos facilitará la discusión y toma de decisiones, permitiendo que los potenciales riesgos ambientales sean conciliados con los beneficios derivados de la actividad minera.

Esta guía ha sido organizada en nueve capítulos, incluyendo la introducción en el Capítulo 1. En el Capítulo 2, se describen las propiedades relativas al uso industrial, destino y comportamiento del cianuro en el medio ambiente. También, se revisan las principales aplicaciones y propiedades químicas de los compuestos de cianuro empleados en la industria minera.

En el Capítulo 3 se presenta un resumen de las prácticas elementales de seguridad e higiene industrial cuyo cumplimiento ayudará a prevenir la contaminación del lugar de trabajo y del medio ambiente. Comprende procedimientos para la manipulación y almacenamiento de cianuro en la planta, para el transporte de los productos de cianuro desde y hacia la instalación minera y para la manipulación segura de los reactivos empleados en los procesos comunes de destrucción de cianuro. La información proporcionada en este capítulo permitirá al lector determinar sus responsabilidades en lo que respecta al manejo apropiado del cianuro en sus aplicaciones industriales.

El Capítulo 4 trata sobre el análisis del cianuro; se brinda al lector información que le permitirá especificar debidamente las técnicas de análisis y muestreo de cianuro necesarias para obtener resultados de la calidad deseada. El Capítulo 5 presenta una discusión sobre el marco normativo relacionado al uso del cianuro en el Perú.

En el Capítulo 6 se procede a la revisión y descripción de las tecnologías más importantes para el tratamiento del cianuro, a saber: el proceso Inco  $\text{SO}_2$ -Aire, el proceso de peróxido de hidrógeno y la degradación natural. También, se hace una revisión de la degradación biológica, clorinación alcalina y opciones para el reciclaje del cianuro. Al concluir este capítulo, el lector se habrá familiarizado con las soluciones existentes y estará en capacidad de decidir cuál es la metodología más apropiada en cada caso particular.

El Capítulo 7 trata sobre el comportamiento y destino del cianuro cuando es descargado al medio ambiente; se presentan algunos resultados de estudios efectuados sobre casos reales.

En el Capítulo 8 se pasa revista al proceso dinámico de planeamiento ambiental para nuevos proyectos; en este capítulo se discuten aspectos vinculados a la evaluación del impacto ambiental.

# Introducción

---

Si bien la discusión no constituye una guía detallada destinada a la preparación del estudio correspondiente, brindará al lector las herramientas conceptuales necesarias para la preparación de un buen plan de manejo y protección ambiental.

Finalmente, en el Capítulo 9 se pasa revista a algunas de las necesidades de investigación y desarrollo que harán posible un uso más racional del cianuro en nuestro país.



## CAPITULO 2.0 QUIMICA Y TECNOLOGIA DEL PROCESO DE CIANURACION

### 2.1 Introducción

Debido a sus propiedades químicas, el cianuro es importante tanto para la industria como para el medio ambiente. Para comprender estas propiedades y la manera cómo actúan, se procederá en este capítulo a desarrollar secuencialmente los siguientes temas:

- a) La terminología utilizada para designar los compuestos que contienen cianuro. Se diferenciarán los términos que describen especies químicas, de los que representan resultados de procedimientos analíticos.
- b) Las propiedades químicas fundamentales del cianuro y de sus compuestos. Se incide en la forma en que son útiles en la industria, en su grado de toxicidad y en el modo en que se incorporan al medio ambiente.
- c) El empleo de los compuestos de cianuro en los procesos de la industria minera y su incorporación en el medio ambiente. Este aspecto es fundamental para entender los problemas técnicos que surgen en el control ambiental del cianuro en la minería.
- d) Las características de los desechos del procesamiento de minerales y de los efluentes tratados. Se ilustra mediante un ejemplo la aplicación de los principios químicos en una muestra de agua residual para desarrollar una mejor comprensión de los procesos involucrados.

Al concluir este capítulo, el lector habrá adquirido un conjunto de conocimientos básicos sobre las propiedades del cianuro y los compuestos derivados. Este marco servirá de base para organizar y articular la información más especializada que se presenta en los capítulos posteriores.

### 2.2 Química Básica del Cianuro

La familia del cianuro comprende un grupo de compuestos inorgánicos que se caracterizan por la presencia del grupo  $-C\equiv N$ . Los compuestos orgánicos que contienen este grupo se denominan nitrilos. En lo que resta de este documento se aplicará la denominación específica de cianuro al anión  $CN^-$  cuyas propiedades principales se muestran en el cuadro 2.1.



**Cuadro 2.1 Propiedades del Cianuro y su Significado**

<b>Propiedades</b>	<b>Significado</b>
Forma compuestos complejos, con los iones metálicos pesados	<p>Convierte los iones metálicos en solubles bajo condiciones en las que normalmente precipitarían.</p> <p>Reacciona con los metales de los materiales biológicos impidiendo su buen funcionamiento biológico.</p>
Estabilidad diferente de diversos complejos metálicos	<p>Afecta la facilidad con que el cianuro puede ser separado del metal, permitiendo la destrucción del cianuro y la precipitación del metal.</p>
Formación de un precipitado insoluble con el cobre cuproso y los ferrocianuros de metales pesados.	<p>Puede participar en la eliminación final de cobre, cianuro y ferrocianuro en algunos procesos de destrucción de cianuro.</p>
Oxidación a iones cianato y amonio por oxidantes químicos	<p>Puede dar origen al cobre coloidal reportado en los efluentes de plantas.</p> <p>El cianuro soluble es la forma mas tóxica.</p>
Formación de tiocianato por reacción con compuestos de azufre	<p>Constituye una forma de eliminar el cianuro de los efluentes.</p> <p>Producción de ion amonio tóxico en los efluentes tratados de plantas auríferas.</p>
Formación de cianuro de hidrógeno volátil a pH bajo	<p>El efecto ambiental del cianato no es evidente.</p> <p>Consume el cianuro necesario en la operación de plantas.</p> <p>Mecanismo de destoxificación biológica</p>
Fotólisis de los complejos metal-cianuro por luz ultravioleta	<p>Se cree que es un mecanismo importante en la degradación natural del cianuro y como método de tratamiento de efluentes.</p> <p>Contribuye a las mermas en el análisis</p>
	<p>Es la base para los métodos analíticos de destilación</p> <p>La pre areación reduce la toxicidad en el bioensayo</p>
	<p>Aumenta la separación del cianuro de los iones metálicos</p> <p>Aumenta la toxicidad a través de la liberación del ión de cianuro libre.</p>

Algunos autores han descrito al cianuro como un pseudo halógeno (Chatwin, 1990). Sin embargo, esta analogía no es siempre adecuada, especialmente en términos de formación de complejos metálicos (Cotton y Wilkinson, 1972).

El cianuro posee una estructura electrónica que contiene un par aislado de electrones. Esta estructura es responsable de su reactividad y de su capacidad para formar complejos con metales.

El cianuro puede encontrarse en solución formando diversos compuestos cuyas concentraciones no son siempre fáciles de cuantificar. Cada compuesto tendrá un nombre específico y un comportamiento químico propio.

## 2.2.1 Terminología

En el Ecological Analysts Inc. (1979) y en el trabajo de Leduc y otros (1982) se resume la terminología que describe al cianuro y a sus compuestos:

**Ion Cianuro:** Como se indicó previamente, este término se refiere únicamente al anión libre  $\text{CN}^-$  en solución.

**HCN Molecular:** El HCN molecular es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno.

**Compuestos Simples de Cianuro:** Son compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Son sales que provienen de reacciones ácido - base (por ejemplo el cianuro de sodio).

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

**Organocianuros:** Son compuestos orgánicos que contienen el grupo  $-\text{C}=\text{N}$ ; se los denomina nitrilos o cianuros. Las cianhidrinas ( $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ ) y los glucósidos cianogénicos ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OR}_3)\text{CN}$ ) son nitrilos que pueden liberar iones cianuro en condiciones apropiadas, de ahí que presenten un comportamiento análogo al de los cianuros simples. Otros organocianuros, como el acrilonitrilo ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ) y el acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, mostrando en consecuencia un comportamiento diferente de las formas inorgánicas del cianuro.

**Cianuro Libre:** Esta denominación comprende tanto al HCN molecular como al ion de cianuro. Esta terminología se emplea tanto para la descripción analítica del cianuro como para evaluar su toxicidad.

**Cianuro Total (TCN):** Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El “cianuro total 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. (véase Sección 4.3.1).

**Cianuro Disociable con Acido 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 (véase Sección 4.3.2).

## 2.2.2 Química del Cianuro y de los Complejos de Cianuro

En las siguientes secciones se revisa las propiedades químicas de los compuestos de cianuro que pueden presentarse en solución. Las especies en discusión comprenden el ion cianuro, el cianuro de hidrógeno, cianuros simples, cianuros complejos, así como los compuestos que se forman por descomposición, tales como el cianato, tiocianato y amoníaco.

### 2.2.2.1 Cianuro de Hidrógeno

El cianuro de hidrógeno (HCN) o ácido cianhídrico es un líquido o gas incoloro con un punto de ebullición de 25.7°C. Se trata de un ácido débil, altamente soluble en agua, con una constante de disociación de  $4.365 \times 10^{-10}$  pKa = 9.31 a 20°C según Broderius, 1970) para una reacción de equilibrio de:



En la Figura 2.1, se muestra las concentraciones de HCN y del ion CN<sup>-</sup> en función del pH. Sólo el CN<sup>-</sup> forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas.

El pKa del HCN disminuye con un aumento de la temperatura, llegando a un pKa = 8.88 a 40°C.

A pH 7.0 y 20°C, más del 99% de cianuro libre se halla presente en la solución en forma de HCN.

La ley de Henry, describe la concentración de HCN gaseoso en el aire, en contacto con una solución acuosa de HCN.

$$y^* = Hx \quad (2.2)$$

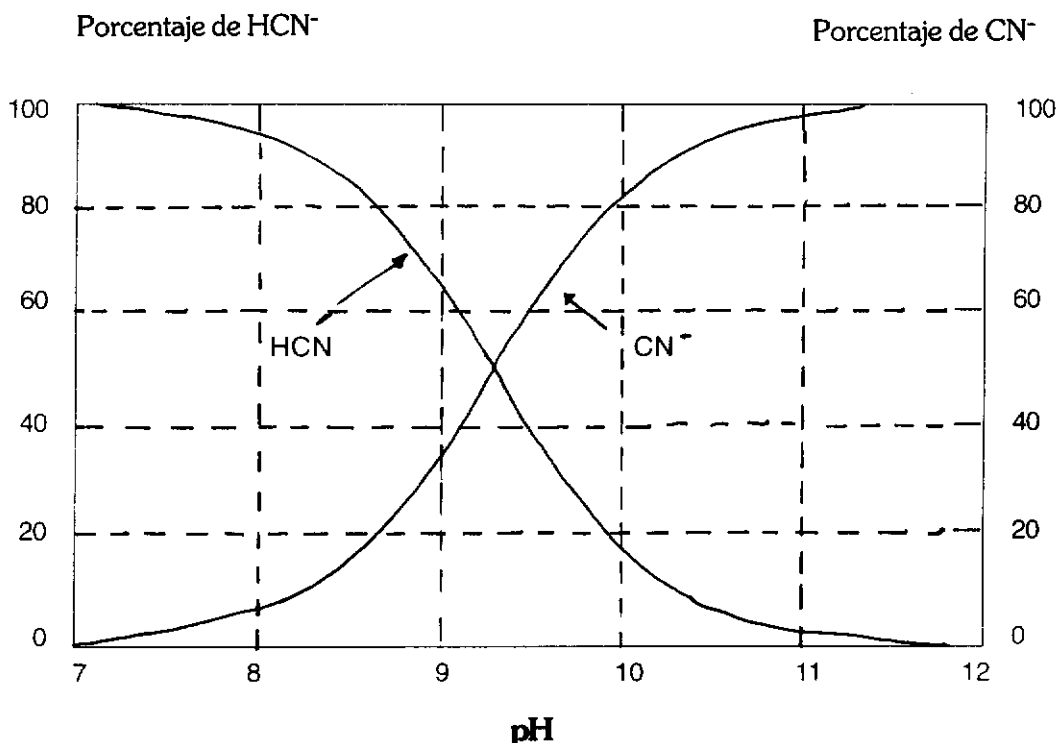
donde

$y^*$  = presión parcial del HCN en la fase gaseosa

$x$  = fracción molar del HCN en la fase líquida

$H$  = constante de Henry, atm/fracción molar de HCN

**Figura 2.1 Equilibrio del Cianuro de Hidrógeno - Ion Cianuro**



pka. 031  
Temp. 20°C

Avedisian y sus colaboradores (1983) determinaron que la constante  $H$  a 25°C fluctuaba entre 5.7 y 6.6 para las soluciones sintéticas de lixiviación, descendiendo a 4.5 para una solución proveniente de un espesador de zinc.

La presencia de otras especies químicas parece reducir la presión del HCN que se encuentra en contacto con las soluciones, pues el HCN puede reaccionar en solución con estas especies.

Con el fin de determinar la presión del HCN gaseoso en equilibrio con una solución dada, debe combinarse el cálculo de la Ley de Henry con un estimado de la concentración del HCN no

disociado en solución, utilizando para ello la constante de disociación. De este modo, la volatilización del cianuro proveniente de la solución (como en la "degradación natural") depende del pH. Por ejemplo, una solución que contenga 100 mg/L de  $\text{CN}^-$  tendría una concentración de equilibrio de HCN gaseoso de 20 ppm para un pH de 10.5 y de 423 ppm para un pH de 8.0.

## 2.2.2.2 Cianuros Simples

Los cianuros simples son sales formadas por la reacción del cianuro de hidrógeno con una base como NaOH o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Los cianuros simples se disocian en agua formando ion cianuro y cationes metálicos solubles:



El  $\text{CN}^-$  puede entonces hidrolizarse para formar HCN y  $\text{OH}^-$ , de la siguiente manera:



El cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de calcio ( $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ) son cianuros simples que se utilizan comúnmente en el procesamiento de minerales auríferos.

En el Cuadro 2.2, se muestran las propiedades físicas y químicas de varios cianuros simples. Los cianuros simples con cationes de los metales del Grupo I y II como el calcio y el sodio, son por lo general muy solubles y se hidrolizan espontáneamente en agua, mientras que los cianuros simples con cationes del Grupo de Transición (como el cobre, cadmio y plata) muestran baja solubilidad.

Los metales del Grupo de Transición pueden formar complejos estables de cianuro en presencia de un exceso de iones cianuro. En los casos donde se forman complejos estables de alta coordinación con el catión, es posible que la formación de estos complejos consuma el ion cianuro disponible, dejando una porción del catión para que se hidrolice y precipite como un hidróxido (Sharpe, 1976).

Con estos metales y a un nivel bajo de pH, el ion cianuro disociado podría asociarse con el ion hidrógeno disponible debido a la naturaleza débilmente ácida del cianuro de hidrógeno, incrementando el pH y fomentando la hidrólisis del metal.

En el Anexo A se encontrarán más datos e información química sobre el cianuro y sus compuestos afines.

### 2.2.2.3. Cianuros Complejos

Un ion complejo es aquél que contiene un ion central enlazado a otros átomos, iones o moléculas denominados ligantes (Liptrot, 1971). Cuando los ligantes son fácilmente separados, se dice que el complejo es inestable, en cambio se le considera estable si los ligantes son difíciles de separar. Cuanto más estable sea un complejo, mayor será la tendencia del metal a mantenerse en solución.

La propiedad química por la cual el ion cianuro es utilizado en aplicaciones industriales, es su capacidad para formar complejos con varios iones metálicos.

La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición del bloque d de la tabla periódica y sus vecinos como son Zn, Cd y Hg (Cotton y Wilkinson, 1972). Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos (IEC Ltd., 1979). Los complejos mixtos, como  $[M(CN)_5X]^n$ , donde X puede ser H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO, H o un halógeno son bastante conocidos.

La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, el que a su vez reacciona con el ion cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ion cianuro libre. En el Anexo B, se muestra el aspecto cuantitativo de la formación de complejos. (Véase Cuadro 2.2)

## Cuadro 2.2

### Propiedades Químicas y Físicas de Algunos Cianuros Simples

Compuesto	Unidades	Cianuro de Hidrógeno	Cianuro de Sodio	Cianuro de Potasio	Cianuro de Calcio	Cianuro de Bario	Cianogéno
Fórmula		HCN	NaCN	KCN	Ca(CN) <sub>2</sub>	Ba (CN) <sub>2</sub>	(CN) <sub>2</sub>
Peso Fórmula		27.03	49.01	65.11	92.12	189.4	52.4
Estado sólido		Gas	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Gas
Color		Sin color	Blanco	Blanco	Sin color o Blanco	Blanco	Sin color
Olor		a almendra ligeramente amargo	Sin olor	a almendra ligeramente amargo	a almendra ligeramente amargo		
Gravedad Específica			1.60	1.553		1.8 - .9	
Densidad g/L (gas)		0.901					2.335
Punto de Fusión °C		-13.24	563.7	634.5			-27.9
Punto de Ebullición °C		25.7	1496				-20.7
Solubilidad en Agua	Miscible		48 g/100mL @ 10°C	71.6 g/100mL @ 25°C	Soluble con evol. gradual de HCN	Soluble	Soluble
Solventes Orgánicos		Sol. etOH	Sol. etOH y Formamide	Sl.sl. etOH		Sol.etOH	Sol.etOH

Compuesto	Unidades	Cloruro de cianogeno	Cianuro cuproso	Cianuro de Cadmio	Cianuro de Zinc	Cianuro de Plata	Cianuro Mercurico
Fórmula		CNCl	CuCN	Cd(CN) <sub>2</sub>	Zn(CN) <sub>2</sub>	Ag CN	Hg(CN) <sub>2</sub>
Peso Fórmula		61.47	89.56	164.45	117.41	133.84	252.59
Estado sólido		Gas	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido
Color		Sin color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Olor		Altamente irritante					
Gravedad Específica			2.92		1.852	3.95	
Densidad g/L (gas)		1.186					
Punto de Fusión °C		-6.0	d473(en N <sub>2</sub> )	d200	d800	d320	
Punto de Ebullición °C		12.66					
Solubilidad en Agua		Soluble	Insoluble	0.0247 partes /100@18°C	5 mg/L	0.23 mg/L	Soluble
log Ksol			-19.52		-15.5	-15.66	
Referencias			Sharpe (1976)		Smith (1976)	Smith(1976)	
Solventes Orgánicos		Sol. etOH y eter etílico	Insoluble		Insoluble etOH	Insoluble etOH	Sol.meOH etOH

#### Leyenda

d - se descompone @ °C

etOH - alcohol etílico

meOH - alcohol metílico

mg/l - miligramos por litro

Referencia: Servicio de Salud Pública de los Estados Unidos (1989)

## 2.2.2.4 Disociación e Intercambio

El grado de disociación de un complejo en el equilibrio es inverso a su estabilidad, o constante de formación .

Los cianuros complejos no llegan rápidamente al equilibrio y este puede verse afectado por variables externas no consideradas durante la medición de las constantes de formación. Un complejo inestable alcanzará el equilibrio con el cianuro libre rápidamente, mientras que no sucedería lo mismo con un complejo cinéticamente estable.

Se utiliza trazadores radioactivos para caracterizar la velocidad de intercambio de los ligantes marcados con los no marcados en soluciones en equilibrio. Los estudios presentados por MacDiarmid y Hall (citados en IEC Ltd., 1979), con  $C^{14}$ , determinaron que la velocidad de intercambio con respecto a los complejos de cianuro de níquel y cuprocianuro no depende de la concentración de cianuro, pero aumenta con una disminución del pH y con el incremento de la luz ultravioleta o de la temperatura. A estos complejos se los caracterizaría como cinéticamente inestables. El Cuadro 2.3 proporciona los datos experimentales de los períodos de tiempo necesarios para llegar al equilibrio en el caso de los complejos que se encuentran comúnmente en los efluentes de procesamiento de minerales.

En cambio, tanto el ferrocianuro como el ferricianuro tienen velocidades de intercambio muy lentas. Sin embargo en estos iones (al igual que en la mayoría de los complejos metal-cianuro), se aprecia el reemplazo de los ligantes de cianuro por ligantes acuosos cuando son activados por luz ultravioleta. (Esto parece representar una desviación del equilibrio así como una mejora en la cinética de intercambio.) La disociación de un complejo metálico estable, como el ferrocianuro, parece producirse mediante un proceso secuencial, el cual concluye con una disociación completa en presencia de luz ultravioleta.

En consecuencia, la exposición a la luz ultravioleta puede aumentar la cantidad de cianuro libre asociado a estos complejos, los cuales normalmente son cinéticamente estables mejorando la separación/destrucción mediante hidrólisis gradual y precipitación. Si bien el ion cianuro liberado contribuye a la toxicidad de las soluciones, es susceptible de ser destruido mediante hidrólisis y/u oxidación. (Véase la Sección 5.6.3.).



**Cuadro 2.3**

**Tiempo para lograr el Equilibrio de los Complejos Metal-Cianuro**

Complejo	TCN mg/l	pH	Tiempo a concentración constante de HCN (horas)
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	5	6.5	200
	5	7.1	23
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-1}$	7-10	6-8.5	<48
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ferrocianuro	500	7.1	4,000 (oscuro). Oxidado a
	5	6.8	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a 1,600 (oscuro)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ferricianuro	500	7.1	No se llega al equilibrio
	5	6.8	después de 5,000 (oscuro)
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-1}$	5	6.5	500
	15	7.1	114
	25	7.1	115

Referencia: Broderius (1973)

**2.2.2.5 Precipitados Metal - Cianuro de Complejos Metálicos**

Los complejos metal-cianuro, como el ferrocianuro, poseen la capacidad de formar precipitados insolubles con dos cationes metálicos. Con excepción del plomo, la mayoría de los metales que se encuentran en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos precipitan como ferrocianuro y ferricianuro. El ferricianuro de plomo es ligeramente soluble. En general los compuestos metálicos de los ferrocianuros parecen ser menos solubles que los compuestos metálicos de los ferricianuros.

La formación de precipitados insolubles de cuproferrocianuro es parte integral del proceso de eliminación del ferrocianuro tanto en el proceso Inco SO<sub>2</sub>-Aire como en el de peróxido de hidrógeno (véase Capítulo 6.0). La precipitación de complejos dobles insolubles de hierro

contribuye a la eliminación del ferrocianuro de las aguas subterráneas. En comparación con los complejos de cianuro de hierro, los complejos de cianuro de cobre muestran una menor tendencia a precipitar en presencia de cationes como el hierro, el cobre o zinc pero son estables en presencia de otros metales, por lo que se encuentra con frecuencia en las canchas de relaves y las aguas subterráneas.

En el Anexo A, Cuadro A.1 se proporcionan más datos sobre las propiedades de las sales de complejos de cianuro y cationes metálicos.

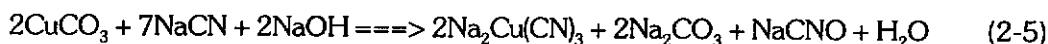
## 2.2.2.6 Productos de Descomposición y Compuestos Afines

Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (compuestos que contienen el grupo CNO-) cuando se les somete a procesos de oxidación, como ocurre con el tratamiento de efluentes.

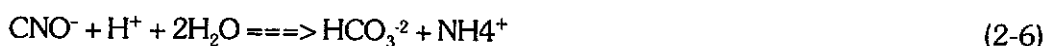
Además pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre compuestos reducidos de azufre y cianuro. A continuación, se explica la química de estos dos productos de descomposición.

### Cianato

El cianato (CNO-) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ion cianuro libre y el ion cúprico, o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito. 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 ha llegado a entender del todo los factores que afectan la velocidad de la hidrólisis del cianato. Un estudio dirigido por Wastart (sin fecha) sobre la estabilidad del cianato indicó que éste era muy estable en soluciones sintéticas durante un período de 28 días, pero que mostraba cierta degradación en efluentes de plantas de tratamientos de minerales.

El cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro (pH 8 a 9, tiempo de reacción de 1.5 horas, Scott e Ingles, 1981).

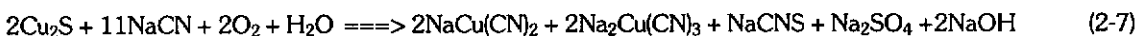
El cianato es estable en condiciones alcalinas pero se descompone en condiciones ácidas para generar amonio (Resnick y otros, 1958, citados en Wastart Limited, sin fecha). Los estudios muestran la degradación natural del cianato en las canchas de relaves (Schmidt y otros, 1981), pero no se ha investigado los mecanismo involucrados.

La degradación/adsorción del cianato parece ser relativamente rápida en la napa freática (Napier, 1991). Los suelos investigados por Chatwin (1989) demostraron una gran capacidad para adsorber cianato. Los recientes trabajos efectuados por International Corona para evaluar la capacidad de diversos tipos de suelo y reducir las concentraciones de cianuro, pusieron en evidencia reducciones superiores al 90%. Aparentemente, no se produjo el consiguiente incremento de amoníaco.

El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato, que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos (Resnick y otros, 1958, citados en Wastart Limited, sin fecha). La literatura especializada ofrece muy poca información sobre el destino final y el comportamiento del cianato inorgánico. Asumir que el único mecanismo de descomposición del cianato es la hidrólisis para formar amoníaco y carbonato puede ser una simplificación excesiva y amerita una investigación más profunda.

## Tiocianato

El tiocianato se forma por la reacción del cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre. Las especies que contienen azufre pueden hallarse en forma de minerales o polisulfuros. La formación del tiocianato durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) puede describirse por la siguiente reacción:



Los tiocianatos son más estables que los cianatos en solución acuosa. El tiocianato puede degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el *Thiobacillus thiocyanoxidans*, el cual lo oxida formando amoníaco y sulfato. Ciertos organismos tienen la capacidad de utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno, lo cual ocurre sólo después de agotarse todo el amoníaco disponible. Los mecanismos de descomposición química son lentos; el tiocianato es resistente a la fotodescomposición.

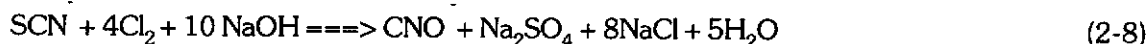
El tiocianato es un pseudohalógeno, forma sales insolubles con la plata, el mercurio, el plomo, el cobre y el zinc. Además, puede formar complejos similares al cianuro con los metales de transición.

Sin embargo, estos complejos se disocian en solución en mayor medida que los complejos equivalentes de cianuro. En el Anexo A, Cuadro A.2 se muestran las constantes de estabilidad para algunos complejos metal-tiocianato.

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).

Uno de los mecanismos más importantes que permiten a los animales eliminar el cianuro es su conversión en tiocianato por acción de enzimas del cuerpo como la rodanasa (Servicio de Sanidad Pública de los Estados Unidos, 1989).

La revisión bibliográfica efectuada por IEC Ltda. (1980) resume la química del tiocianato: Existe en solución principalmente como ion SCN<sup>-</sup>. El tiocianato de hidrógeno (HSCN) posee una constante de disociación de  $1.4 \times 10^{-1}$  (pKa = 0.85). Para valores de pH superiores a 2.0, el tiocianato se disocia por completo. El tiocianato puede ser oxidado químicamente por una diversidad de agentes para formar el cianato. El cloro y el ozono pueden oxidar totalmente el tiocianato, en tanto los agentes oxidantes con potenciales redox más bajos normalmente oxidan sólo una porción del tiocianato en efluentes, dependiendo del tiempo de residencia y la dosificación. La reacción de oxidación en la que interviene el cloro es :



El cianato generado por la oxidación del tiocianato se hidroliza para formar carbonato y amoníaco, de acuerdo con la reacción 2.6

## Amoníaco

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



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro - y por lo tanto formación de amonio - durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, es decir, pH 10.5.

Sin embargo, la presencia de amoníaco es mas probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, tal como se describió en la ecuación 2-6, aunque este mecanismo no se vea favorecido a un pH alto.

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



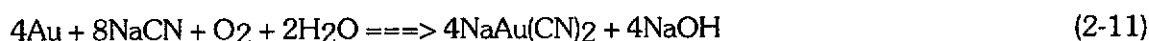
El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos, no compete eficazmente como agente para la formación de complejos, con el cianuro o con el tiocianato. (Higgs, 1990).

La concentración de amoníaco libre ( $\text{pK}_a = 9.25 @ 25^\circ\text{C}$ ) aumenta con el pH y la temperatura. El amoníaco libre es tóxico para los peces. El amoníaco se volatilizará en el aire a un nivel elevado de pH pero permanecerá en solución al igual que el ion amonio en condiciones neutras de pH. Los principales mecanismos de eliminación del amoníaco en el ambiente acuático son la nitrificación biológica, eliminación por las plantas y la adsorción en las arcillas.

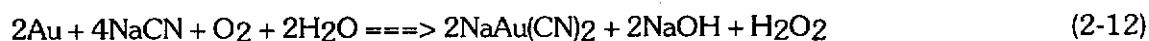
## 2.3 Química de los Compuestos de Cianuro en el Procesamiento de Minerales

### 2.3.1 Lixiviación de Metales Preciosos

Tanto el oro como la plata metálicos pueden ser recuperados de los minerales por procesos de lixiviación que utilizan cianuro para formar complejos estables. Para ello se requiere un agente oxidante, según la siguiente ecuación general conocida como ecuación de Elsner (Hedley y Tabachnick, 1968):



Habashi (1967) revisó los estudios efectuados acerca de los mecanismo de cianuración y propuso la ecuación para la reacción de disolución:



La reacción describe un proceso de corrosión en el cual el oxígeno absorbe los electrones en una zona catódica sobre la superficie metálica, mientras que en una zona anódica del metal éste cede electrones e ingresa a la solución como complejo de cianuro. De este modo, se producen dos reacciones electroquímicas de semicelda, que se balancean mutuamente:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



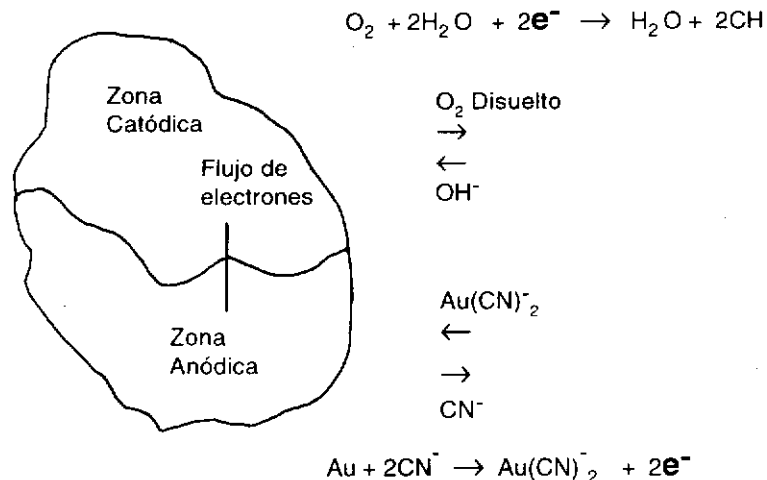
Este proceso se representa en forma esquemática en la figura 2.2.

En años recientes se ha considerado que la velocidad de lixiviación está condicionada por la cantidad disponible de oxidante. Por ello se ha introducido en el proceso, oxígeno o aire enriquecido con oxígeno mediante reactivos como el peróxido de hidrógeno (Lorosch y otros, 1990). Las pruebas de laboratorio citadas por Habashi (1967) muestran que si este reactivo es añadido en exceso la velocidad de la cianuración disminuye debido a la oxidación del cianuro. (Véase Figura 2.2)

La ecuación 2.12 describe el comportamiento durante la cianuración de algunos minerales denominados "directamente cianurables" en los que el oro, por lo general, se encuentra como metal u ocasionalmente aleado con plata. Con respecto a otros minerales, los constituyentes que no son metales preciosos pueden reaccionar o interactuar con la solución de cianuro, causando dificultades en el proceso. Estos constituyentes, que pueden estar presentes en concentraciones mucho mayores que los metales preciosos pueden ser el cobre, zinc, níquel, arsénico, antimonio, sustancias carbonatadas y un gran número de sulfuros.

Durante la lixiviación, los metales preciosos deben entrar en contacto con la solución de cianuro para ser disueltos. Si no se puede crear una adecuada superficie de contacto mediante la molienda fina, el mineral será considerado como "refractario". Esta misma denominación se aplica a los minerales en los cuales el oro se encuentra finamente diseminado en matrices de sulfuros o ganga oxidada. En este caso, procesos como la tostación, oxidación acuosa a alta temperatura o la oxidación biológica pueden emplearse para que la solución de cianuro entre en contacto con los metales preciosos.

**Figura 2.2 Ilustración del Proceso de Lixiviación de Oro**



Las soluciones de cianuro para la lixiviación de metales preciosos, se preparan por lo general con cianuro de calcio o cianuro de sodio de uso comercial. La estabilidad de estas soluciones depende de su pH; un pH más bajo favorece la pérdida de cianuro por formarse HCN:



Un ejemplo significativo de esta reacción tiene lugar cuando el ion hidrógeno es generado por la absorción del CO<sub>2</sub> atmosférico por parte de la solución :



Con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de cianuro de hidrógeno en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los iones de hidrógeno. Las adiciones de cal también pueden contribuir a sedimentar las partículas del mineral en la solución de lixiviación cuando se concluye las reacciones.

Durante el proceso de cianuración de minerales que contienen metales preciosos, se producen varias reacciones secundarias, los productos de estas reacciones aparecen en los efluentes de la planta, con importantes consecuencias para el medio ambiente. Los constituyentes del mineral que participan en estas reacciones consumiendo cianuro, se denominan cianicidas. A continuación, se describen las reacciones de los cianicidas más importantes y los productos que pueden aparecer en los efluentes. En el Cuadro 2.4 se muestran los resultados experimentales sobre solubilidades de los minerales en soluciones de cianuro. Debido a que la información ha sido extraída de diversas fuentes y bajo diversas condiciones, deberá considerarse como una guía cualitativa.

### 2.3.2 Minerales Sulfurados

Un gran número de concentrados y minerales de metales preciosos que son procesados contienen sulfuros. Los sulfuros pueden inhibir la cianuración combinándose directamente con el cianuro o consumiendo el oxígeno necesario para disolver los metales preciosos de acuerdo con la Ecuación 2-7. Cuando se produce la reacción del azufre con el cianuro, el producto es el tiocianato. Por ejemplo, para la pirrotita un esquema para la producción de tiocianato sería:

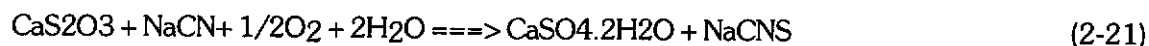


Si bien el tiocianato es un poderoso agente complejante, es mucho menos efectivo que el cianuro para lixiviar los metales preciosos y su formación reduce el rendimiento del proceso.

El tiocianato puede aparecer como resultado de otros mecanismos de reacción en ambientes alcalinos en los que se utiliza el cianuro. Los sulfuros como la pirrotita pueden descomponerse para producir iones que contienen azufre parcialmente oxidado y solubles como los polisulfuros y el tiosulfato:



Al estar disueltos el polisulfuro y el tiosulfato, reaccionan fácilmente con el cianuro para producir tiocianato:



(Véase Cuadro 2.4)



**Cuadro 2.4**  
**Solubilidad de metales y minerales en soluciones de Cianuro**

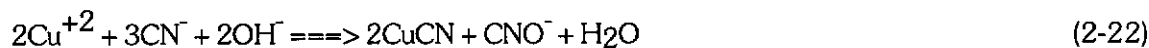
Metal	Mineral	Fórmula	Porcentaje disuelto en 24 horas
Oro	Calaverita	$AuTe_2$	Fácilmente soluble
Plata	Argentita	$Ag_2S$	Fácilmente soluble
	Cerargirita	$AgCl$	Fácilmente soluble
Cobre	Proustita	$Ag_3AsS_3$	Difícilmente soluble
	Pirargirita	$Ag_3SbS_3$	Difícilmente soluble
	Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	94,5
	Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	90,2
	Calcocita	$Cu_2S$	90,2
	Cuprita	$Cu_2O$	85,5
	Bornita	$FeS \cdot 2Cu_2S \cdot CuS$	70
	Enargita	$3CuS \cdot As_2S_5$	65,8
Zinc	Tetrahedrina	$4Cu_2S \cdot Sb_2S_3$	21,9
	Crisocola	$CuSiO_3$	11,8
	Calcopirita	$CuFeS_2$	5,6
	Smithsonita	$ZnCO_3$	40,2
	Cincita	$ZnO$	35,2
	Hidrocincita	$3ZnCO_3 \cdot 2H_2O$	35,1
	Franclinita	$(Fe, Mn, Zn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$	20,2
	Esfalerita	$ZnS$	18,4
	Gelamina	$H_2Zn_2SiO_4$	13,4
	Willermita	$Zn_2SiO_4$	13,1
Hierro	Pirrotita	$FeS$	Fácilmente soluble
	Pirita	$FeS_2$	Difícilmente soluble
	Hematita	$Fe_2O_3$	Difícilmente soluble
	Magnetita	$Fe_3O_4$	Prácticamente insol.
	Siderita	$FeCO_3$	Prácticamente insol.
Arsénico	Oropimente	$As_2S_3$	73
	Rejalgar	$As_2S_2$	9,4
	Arsenopirita	$FeAsS$	0,9
Antimonio	Estibina	$Sb_2S_3$	21,1
Plomo	Galena	$PbS$	Soluble a pH alto

Referencia: Habashi (1967)

El número de reacciones y especies que pueden formarse es bastante grande por lo que las ecuaciones anteriores únicamente son ejemplos ilustrativos. En resumen, los sulfuros en solución alcalina darán lugar a la formación de una serie de iones que contienen azufre, los cuales pueden reaccionar con el cianuro para formar tiocianato. Es también posible que produzca una reacción directa entre el cianuro y los sulfuros produciendo el tiocianato.

### 2.3.3 Minerales de Cobre

Al igual que los metales preciosos, el cobre forma complejos estables con el cianuro. Si bien se considera que el cobre tiene dos estados de oxidación en solución, el ion cúprico es inestable en presencia del cianuro por lo que parte de este se reducirá, para luego precipitar como cianuro cuproso:



Si existe suficiente cianuro en la solución, el ion cuproso no precipitará estabilizándose en solución (predominantemente en concentraciones bajas) como el complejo triciano cuprito:



Los resultados experimentales muestran que los minerales oxidados de cobre (azurita, malaquita, cuprita, crisocola), sulfuros (calcocita, calcopirita, bornita), sulfosales (enargita, tetrahedrita) y cobre nativo reaccionarán con las soluciones de cianuro para producir complejos de cianuro de cobre en solución (Hedley y Tabachnik, 1968). De éstos, la crisocola, la calcopirita y la tetrahedrita son los menos reactivos. Se observa que las soluciones que contienen cobre poseen menos poder lixivante de metales preciosos, probablemente debido a que el cobre y los metales preciosos compiten por el cianuro disponible.

Luego del proceso de cianuración, el cobre es recuperado junto con el oro formando parte del doré que se obtiene en la planta. Su separación de los metales preciosos puede ser difícil, disminuyendo el pago efectuado por las refineras.

El cobre disuelto en el proceso de cianuración o añadido como parte de un proceso de destrucción de cianuro deberá precipitarse como cianuro cuproso o hidróxido cuproso/cúprico una vez que el cianuro libre haya sido eliminado a un nivel suficientemente bajo. Sin embargo, la experiencia demuestra que el cobre puede persistir en efluentes tratados provenientes del procesamiento de minerales de oro en niveles superiores a los calculados para el equilibrio con el cianuro presente (Higgs, 1990). Existen dos posibles explicaciones para ello:

- El cobre se precipita como un coloide y se presenta como cobre disuelto en el procedimiento analítico, u

- Otros iones (posiblemente orgánicos) han formado complejos con el cobre, que pueden o no incluir cianuro.

## 2.3.4 Minerales de Hierro

El hierro se halla presente en mayor o menor medida en casi todos los minerales sometidos a procesos que involucran el uso de cianuro.

Afortunadamente, las soluciones de cianuro ejercen poco efecto sobre el hierro metálico y sobre la mayoría de los minerales de hierro. Por consiguiente, el equipo en el cual se manipulan las soluciones puede estar fabricado de acero sin consideraciones de protección especial contra la corrosión. No obstante, el cianuro reaccionará con las sales de hierro disueltas y con algunos minerales de hierro.

Al igual que con otros metales del grupo de transición, el hierro (férico y ferroso) forma complejos estables con el cianuro. Sin embargo, los complejos de cianuro de hierro se distinguen de otros complejos, como por ejemplo los complejos de cianuro cúprico por su estabilidad cinética. Debido a esta estabilidad, pueden permanecer como tales durante largos períodos en condiciones en las cuales, en virtud de las consideraciones de equilibrio termodinámico, deberían descomponerse.

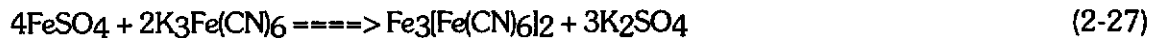
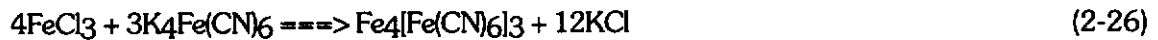
Los complejos de cianuro de hierro se denominan ferrocianuros (si el hierro se encuentra en estado ferroso) o ferricianuros (si el hierro se encuentra en estado férrico). Las formas estables involucran complejos con seis iones cianuro como ligantes. Los ferricianuros y los ferrocianuros alcalinotérreos y de metales alcalinos son solubles en agua; los ferricianuros y los ferrocianuros de metales pesados no lo son. También existen ferricianuros y ferrocianuros mixtos. Ejemplos son el ferrocianuro de potasio cuproso ( $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) y ferricianuro de potasio de zinc ( $\text{ZnKFe}(\text{CN})_6$ ). La conversión de los ferrocianuros a ferricianuros puede tener lugar en forma reversible por acción de agentes reductores u oxidantes (Latimer, 1952). Sin embargo, el cianuro ligado al hierro en el ferricianuro no puede ser destruido por cloración, y el ferricianuro no será eliminado mediante procesos basados en la oxidación del cianuro. El ion debe disociarse para lograr la destrucción del cianuro, la lentitud de este proceso no permite su aplicación en procesos industriales. La disociación de los complejos de cianuro de hierro en los efluentes a velocidades elevadas requiere la radiación ultravioleta (Scott, 1989).

Los procesos de tratamiento de efluentes utilizan metales como el cobre para la eliminación del ferrocianuro y ferricianuro. El cobre es añadido a estos procesos como un catalizador redox; cuando el cianuro remanente no puede mantenerlo en solución, los complejos de cianuro de hierro precipitarán de acuerdo a las siguientes reacciones:



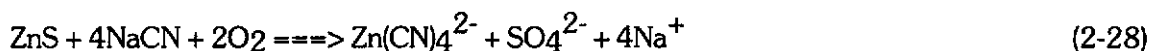


Los procesos de eliminación también se han basado en la precipitación del azul prusiano (ferrocianuro férrico) o el azul de Turnbull (ferricianuro ferroso):



### 2.3. 5 Minerales de Zinc

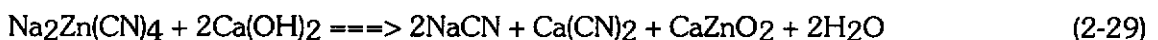
El zinc puede hallarse en las soluciones de cianuro del procesamiento de minerales, como resultado del ataque del ion cianuro a los minerales de zinc o por la adición de zinc en polvo para precipitar metales preciosos como una operación unitaria del proceso. Por ejemplo, el ataque de la esfalerita se presenta como:



En algunas aplicaciones de flotación se utiliza mezclas de sulfato de zinc con cianuro para evitar la flotación de la esfalerita.

La solubilidad de los minerales de zinc como la smithsonita, la hidrozincita, la zincita y la calamina en soluciones de cianuro origina una rápida acumulación del zinc a menos que se agregue una cantidad adicional de cal, con el fin de garantizar la precipitación del zinc como zincato. En la formación de complejos se consumen de 1.5 a 4.0 kg de NaCN por kilogramo de zinc disuelto.

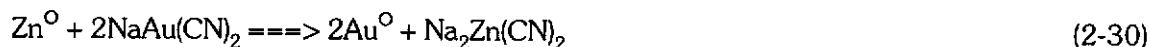
La descomposición del cianuro de zinc por la adición del exceso de cal puede expresarse de la siguiente manera:



A diferencia de otros metales, el zinc no compite con el oro en la formación de complejos de cianuro. Una solución de  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  que contiene cal y oxígeno posee casi el mismo poder disolvente para el oro que una de NaCN y fuerza equivalente (Hedley y Tabachnik, 1968).

El poder disolvente se reduce por una dosificación inadecuada de cal, lo cual sugiere que en condiciones de pH más elevadas el complejo de cianuro de zinc se convertirá en zincato, liberando cianuro, el cual reaccionará con el oro. Estos resultados también sugieren que el grado de disolución de la plata que se alcance es proporcional a la cantidad de cianuro que se ha agregado adicionalmente a la cantidad necesaria para formar complejos con el zinc disuelto.

En el proceso Merrill Crowe, la pulpa de lixiviación se filtra obteniéndose una solución rica de color claro. El oro es precipitado de la solución con polvo de zinc y filtrado en un filtro de prensa. La precipitación con polvo de zinc se produce de la siguiente manera:



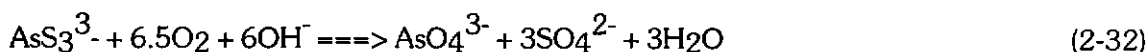
### 2.3.6 Minerales de Arsénico y Antimonio

El papel del cianuro en la descomposición de los minerales de arsénico y antimonio involucra reacciones similares a las que presentarían en el caso de los sulfuros. Se forman otros aniones, pero éstos son el resultado del contacto del mineral con soluciones alcalinas, no con soluciones alcalinas de cianuro. Estos minerales contribuyen al efluente con la tioarsenita, tioantimonita, arsenita, antimonita, arseniato, antimoniato además de una gama de compuestos en los que el azufre se ha reducido.

Por ejemplo, con el oropimente la reacción es la siguiente:



Cuando estas especies se encuentran en un efluente que contiene cianuro, el tratamiento consistirá en la oxidación del cianuro y algunas especies reducidas de azufre, la arsenita y la antimonita, seguida de la adición de un catión metálico pesado (generalmente hierro en su forma férrica) para precipitar el antimoniato y el arseniato remanentes. Por ejemplo, en el caso de la tioarsenita se tendrían las siguientes reacciones:



La ecuación 2-33 constituye una simplificación quizá excesiva de un proceso que para un pH alto dará lugar a la formación de un precipitado complejo de difícil caracterización.

### 2.3.7 Procesos de Flotación

La flotación se aplica a los minerales con la finalidad de separar físicamente las partículas que contienen ciertos minerales valiosos. La primera etapa del proceso consiste en moler el mineral de tal manera que el mineral valioso se libere de los minerales estériles. La pulpa resultante es tratada químicamente, con el fin de crear las condiciones favorables para la fijación de las partículas del mineral valioso con burbujas de aire.

Las burbujas trasladarán los minerales fijados hacia la superficie, donde se forma una espuma estable que puede ser separada, dejando a los demás minerales sumergidos en la pulpa (Dow Chemical Company, 1976).

Los agentes químicos utilizados se clasifican del modo siguiente:

## Colectores

Son los reactivos que forman una película hidrofóbica sobre la partícula mineral, facilitando la adhesión de las burbujas de aire; se trata por lo general de compuestos orgánicos. Los colectores aniónicos más comunes que se utilizan en la flotación de sulfuros son los xantatos, los tionocarbamatos, ditiofosfatos, tiocarbamilidas y formiatos de xantógeno. Los colectores aniónicos para los no sulfuros son ácidos grasos y sulfonatos. Los colectores catiónicos para los no sulfuros incluyen compuestos de alquilaminas y amonio cuaternario.

## Modificadores del pH

Los principales son: la cal, el carbonato de sodio anhidro, la soda cáustica y ácidos de minerales.

## Compuestos que Alteran la Superficie

Cationes:  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$

Aniones:  $SiO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CN$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$

Coloides orgánicos: dextrina, almidón, cola, etc.

## Precipitantes

Cationes:  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$

Aniones:  $PO_4^{3-}$ ,  $CN$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$

## Espumantes:

Aceite del pino, ácido cresílico, alcoholes, polialcoxiparafinas

El cianuro no es más que un reactivo de una amplia gama que podrían ser seleccionados para realizar una tarea determinada. Normalmente, el cianuro se agrega como cianuro de sodio o de calcio para evitar la flotación (deprimir) minerales sulfurados de hierro, cobre o zinc. El cianuro, usado como reactivo depresor de sulfuros, reacciona ya sea directamente en la superficie del mineral o con iones complejos y/o precipitados tales como el cobre, que de otro modo se precipitarían sobre superficies de los sulfuros, haciéndolos flotables. La dosificaciones de cianuro en procesos de flotación fluctúa entre 5 y 250 g/t (gramos por tonelada de mineral).

Los cianuros alcalinos actúan como depresores de flotación de la pirita, pirrotita, marcasita, arsenopirita y esfalerita. Para evitar la disolución de metales preciosos durante la flotación, cuando se procesan minerales que contienen oro y plata, se agrega el cianuro ya sea como complejo de cianuro de zinc o como complejo de cianuro amoniacal (American Cyanamid Company, 1976).

## 2.4 Metalurgia del Proceso de Cianuración

### 2.4.1 Introducción

La lixiviación con cianuro se realiza en condiciones alcalinas, con el fin de evitar la pérdida del HCN, se debe suprimir cianidas tales como el zinc y mejorar la eficiencia de la extracción de oro. Los procesos de cianuración de minerales de metales preciosos son diseñados de acuerdo al resultado de las pruebas piloto. A medida que prosperan las operaciones mineras la naturaleza del mineral puede cambiar, lo cual podría requerir la modificación de los procesos para hacer frente a los cambios.

Esta sección pretende mostrar cómo la industria suele emplear el cianuro y poner de relieve las formas potenciales de su incorporación al medio ambiente. Una vez que el oro ha sido separado de la pulpa, puede ser recuperado empleando el proceso Merrill Crowe o los procesos Carbón en Pulpa/Carbón en lixiviación (CIP-CIL). Para las soluciones de lixiviación en pila, el oro es recuperado en columnas de carbón.

### 2.4.2 Proceso Merrill Crowe

La Figura 2.3 ilustra un diagrama de flujo característico del proceso Merrill Crowe. El mineral aurífero es triturado hasta obtener el tamaño adecuado para la molienda (entre 10 y 16 mm).

En el circuito de molienda se mezclan: el material chancado, una solución de cianuro al 0.1 % y una cantidad de cal suficiente para elevar el pH a 10; la mezcla es molida hasta que el 80% de los productos sea menor a malla 200. La descarga del molino es clasificada por bombeo a través de un banco de ciclones. Las partículas más gruesas (underflow de los ciclones) son recirculadas al molino para su remolienda. Muchas plantas contienen un circuito de separación gravimétrica en el cual se separan los granos gruesos de oro del "underflow" de los ciclones antes de ser devueltos al molino. Si el oro grueso no fuese recuperado en el circuito gravimétrico, su disolución en el circuito de lixiviación se prolongaría demasiado, perdiéndose en los relaves.

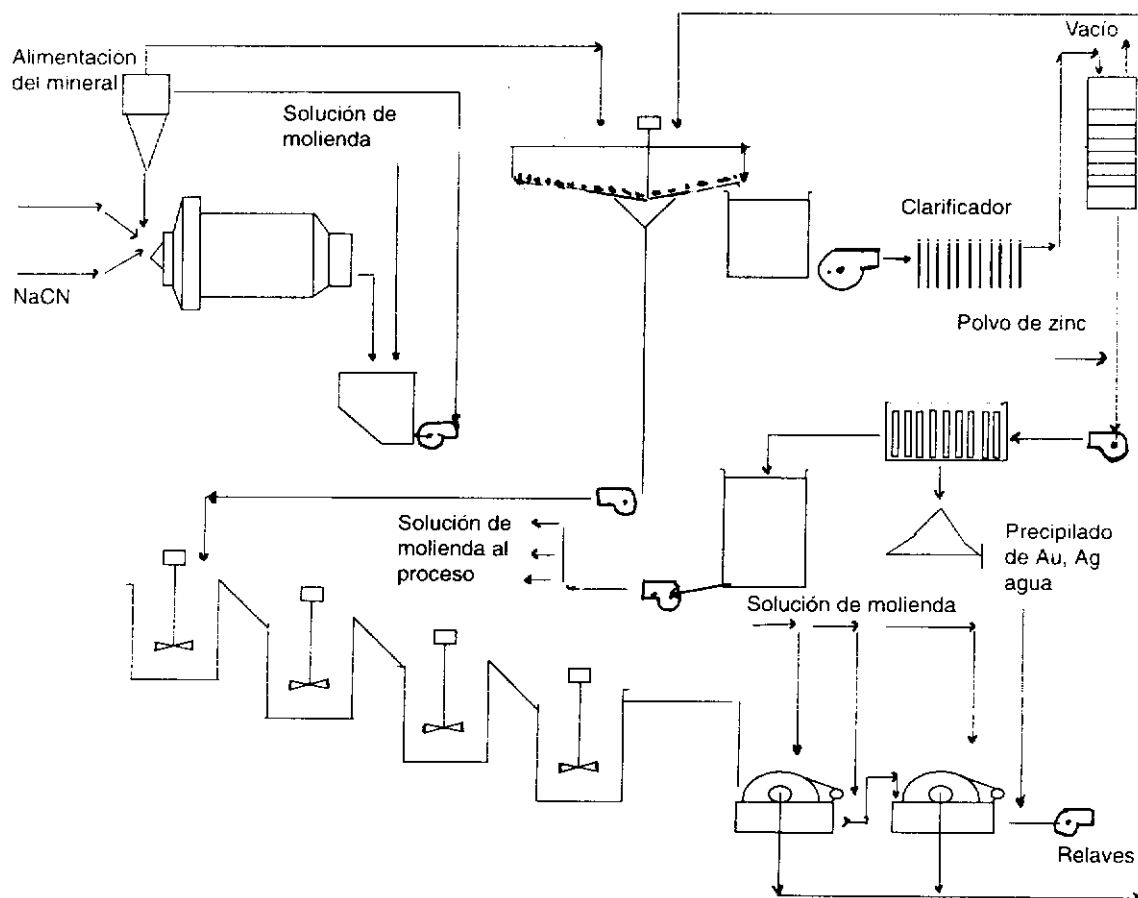
Las partículas más finas ("overflow" de los ciclones), contenidas en una pulpa al 35% de sólidos, pasan a un espesador para proceder a la eliminación del agua. El proceso de eliminación del

agua reduce el volumen del material a lixiviar, así como el tamaño y costo del circuito de lixiviación. La lixiviación del "underflow" del espesador se realiza en una serie de 4 a 10 o más tanques agitadores a los que en muchos casos se insufla aire. La agitación sirve para dispersar el aire y mantener los sólidos suspendidos en la solución, maximizando el contacto entre los metales preciosos y el agente lixivante. Cuando los sólidos han permanecido en el circuito el tiempo suficiente para permitir la disolución de los metales preciosos contenidos (24 a 48 horas), la solución cargada con el metal precioso es separada de los sólidos en filtros de tambor al vacío y devuelta al espesador. Para asegurar la máxima recuperación de los metales preciosos disueltos, el sólido de filtración es repulpado con la solución pobre de cianuro y filtrado cuando menos una vez más. Luego, el sólido de la filtración es mezclado con agua y bombeado al área de almacenamiento de relaves.

Como el sólido filtrado contiene cianuro residual, el área de relaves recibe continuamente una cantidad de cianuro proveniente de esta fuente.

Figura 2.3

## Diagrama de Flujo del Proceso Merrill Crowe





Como se indicó previamente, durante el proceso de filtración, el sólido puede ser lavado con agua para reducir su contenido de cianuro, pero como el agua utilizada recicla a la planta, una cantidad equivalente debe ser eliminada en algún(os) punto(s) para mantener el balance general. Normalmente esto requiere de una purga, la cual debe ser tratada previamente para la destrucción del cianuro antes de la descarga. Si se lava muchas veces el sólido aumentarán los costos por el tratamiento y los requerimientos de reactivos químicos necesarios para realizar las purgas. Para asegurar que los niveles de cianuro en las pozas de relaves se encuentren dentro de los límites especificados, será necesario tratar el sólido filtrado final repulpado.

La lixiviación de los metales preciosos empieza en el circuito de molienda. La solución obtenida en el filtro se envía al espesador de modo tal que todo el oro y plata lixiviados sean captados en el overflow del espesador. Normalmente, este flujo es retenido en un tanque de almacenamiento de solución rica para proporcionar un regulador entre el circuito molienda-lixiviación y el circuito de precipitación. El espesador elimina la mayor parte de los sólidos; sin embargo, las partículas más finas pueden llegar al tanque de solución cargada. Antes de proceder a realizar la precipitación con polvo de zinc, la solución cargada deberá ser clarificada por filtración a presión o por filtración al vacío a través de un material diatomáceo (véase Figura 2.3).

En realidad, el término Merrill Crowe se refiere al proceso de precipitación con zinc, el cual consiste en la deaereación en vacío de la solución, seguida de la precipitación de metales preciosos en un filtro de presión mediante la adición de polvo de zinc metálico. Lo ideal sería que el metal de zinc se intercambiase sólo con el oro y la plata en solución, de manera que estos últimos se acumulen como metales en el sólido filtrado. En la práctica, la reacción secundaria con oxígeno en solución podría consumir una considerable cantidad de zinc, por ello se agrega al proceso una etapa de deaereación. La solución cae en cascada por una torre (torre Crowe) en la que se ha hecho el vacío. La torre proporciona una amplia área de superficie para la solución en la que el aire disuelto puede propagarse hacia el vacío y ser eliminado.

Luego, el polvo de zinc es dosificado a la solución deaerada. Los metales preciosos empiezan a precipitarse en la superficie de las partículas de zinc, a medida que éste se disuelve. El zinc remanente y los metales preciosos son atrapados en el filtro de presión (prensa Merrill), y a medida que el sólido filtrado aumenta, el zinc residual contribuye a asegurar la casi completa recuperación de oro y plata de la solución. La solución que sale de la prensa del filtro es llamada solución pobre y es normalmente almacenada en un tanque desde el cual se recicla a los procesos de molienda y lixiviación (solución de molienda, lavado en tambor filtrante, ajuste del flujo de alimentación de los ciclones, etc.)

Periódicamente, el sólido filtrado conteniendo los metales preciosos es retirado y refinado obteniéndose doré, el cual es vendido a una refinería para su refinación final.

Las adiciones de zinc y agua, junto con las contribuciones de otros constituyentes del mineral que posiblemente se disuelvan, crean la necesidad de purgas. La purga podría hacerse del tanque de almacenamiento de la solución estéril en cantidades determinadas para mantener el volumen y la calidad de la solución dentro de los límites de operación aceptables. Esta corriente debe ser descargada desde la planta, y por consiguiente, debe ser inofensiva para el medio ambiente. En consecuencia, se convierte en la alimentación primaria para cualquier instalación destinada a la destrucción del cianuro. En comparación con los flujos de solución en la planta, la purga normalmente representa pequeños porcentajes.

### 2.4.3 Carbón en Lixiviación/Carbón en Pulpa

En ciertas ocasiones uno de los defectos más saltantes del proceso Merrill Crowe es la necesidad de filtrar y lavar el residuo de lixiviación para recuperar la solución rica en contenido de metales preciosos. La molienda fina requerida y el contenido de lamas (partículas finas) generadas por algunos minerales podrían dificultar la separación física. El proceso de carbón en pulpa (CIP) ofrece una alternativa que no requiere filtración, aunque como consecuencia, los reactivos de lixiviación no son reciclados y son descargados con el residuo final. La Figura 2.4 ilustra un típico diagrama de flujo del proceso de carbón en pulpa.

El material triturado se alimenta a un circuito de molienda en húmedo con solución de cianuro. El mineral molido es clasificado y espesado. El "overflow" del espesador se recicla al circuito de molienda. El "underflow" del espesador puede ser preaereado en agitadores, con el fin de oxidar los sulfuros y el material orgánico que interfieren con el proceso y consumen cianuro. Luego, la pulpa es introducida en una serie de tanques de lixiviación donde es aereada y agitada a una densidad de 50% a 55% de sólidos, dependiendo de las propiedades de la pulpa. En los tanques de lixiviación, los metales preciosos se disuelven y forman complejos de cianuro; los tiempos de residencia en la etapa de lixiviación pueden fluctuar entre 24 y 48 horas.

A continuación, la pulpa es introducida en una serie de tanques agitadores que contienen carbón activado en un rango de tamaño de -6+16 mallas a una concentración de 15 a 30 g/l. En estos tanques el tiempo de residencia es de 6 horas, durante el cual los metales preciosos son adsorbidos por la superficie del carbón. La pulpa atraviesa libremente los recipientes, en cada uno de ellos el carbón es retenido en cedazos de malla 24.

La pulpa que contiene carbón es bombeada periódicamente desde un tanque hasta el tanque siguiente; el carbón contenido en la pulpa del primer recipiente es cribado y evacuado para la desorción de los metales preciosos. El carbón descargado es añadido, en cantidades equivalentes, al último tanque, con el fin de mantener el balance en el circuito de adsorción. Este avance periódico permite un contacto en contracorriente por medio del cual, la pulpa que contiene la menor concentración de oro al final entra en contacto con el carbón que contiene la

menor carga de oro, logrando una mejor recuperación de los metales. La carga de metal precioso en el carbón que se obtiene mediante este método fluctúa entre 6,000 y 12,000 gramos por tonelada.

Se conoce como carbón en lixiviación (CIL) a una variante del proceso antes descrito. En ella las etapas de lixiviación y adsorción se combinan en una sola serie de tanques agitadores. En este método, el carbón atrapa los metales tan pronto como éstos son liberados en la solución, evitando que la concentración en la solución se eleve a los niveles que se observarían en un circuito ordinario de lixiviación. Algunos minerales tienen entre sus constituyentes al carbón natural; puesto que el carbón natural es fino, cualquier metal que atrape atravesará las cribas no pudiendo ser recuperado. El carbón activado en el proceso CIL competirá con el carbón natural en la captación de los metales preciosos evitando su pérdida.

Una desventaja del CIL radica en que cuanto mayor sea el tiempo de retención, mayor será la oportunidad de abrasión del carbón en proceso. Esta abrasión produce partículas finas de carbón, cargadas de metal, las cuales pueden atravesar las cribas y ser descargadas con los relaves. (Véase Figura 2.4).

En los procesos CIP y CIL los sólidos son descargados con la pulpa de la solución de lixiviación, por lo que el cianuro que contenga no es recirculado. Por ello, deberá ser tratada para eliminar el cianuro remanente o acumulada directamente en la cancha de relaves. Desde aquí, una parte de la solución que percole podrá ser reciclada a la planta, pero para entonces, la pérdida de cianuro producida por procesos naturales habrá sido considerable.

Debido a la limitada cantidad de solución que es reciclada en los procesos CIP y CIL, las cargas circulantes con contenidos de impurezas no son importantes, por lo que las purgas que requieren tratamiento no son frecuentes.

El carbón cargado es almacenado e introducido periódicamente en lotes a un sistema de desorción. A continuación, se describe el proceso desorción del carbón, ilustrado en la Figura 2.5.

El paso de la solución cáustica con o sin cianuro a través de una columna a presión y a unos 140 °C provoca la desorción de los metales del carbón hacia la solución. La solución cargada atraviesa una cámara de compensación llevando luego a las celdas de electrodeposición, en las que el paso de la corriente eléctrica provoca la electrodeposición de los metales valiosos sobre cátodos de esponja de acero. Antes de regresar a la columna de desorción, la solución estéril que sale de la celda atraviesa una cámara de compensación e intercambiadores de calor, completando de esta manera el circuito. (Véase Figura 2.5)

Luego de la desorción, el carbón es lavado con ácido clorhídrico o nítrico, con el fin de eliminar sedimentos (esto debe hacerse antes de la desorción), pasando luego a un horno a aproximadamente 650°C para su regeneración. Esto elimina la materia orgánica que pudiera haber sido adsorbida, además mediante oxidación parcial y pirólisis se producen nuevos espacios reactivos en la superficie del carbón para la adsorción de iones metálicos. El carbón regenerado es reciclado al circuito de adsorción.

Los cátodos de esponja de acero son retirados de las celdas y lavados con ácido sulfúrico para disolver el hierro. El lodo sobrante es secado, pudiendo ser calentado en una retorta para eliminar el mercurio, si lo hubiera. A continuación, el lodo es combinado con fundentes y es fundido en un horno a petróleo o de inducción para producir lingotes de doré.

#### 2.4.4 Lixiviación en Pilas

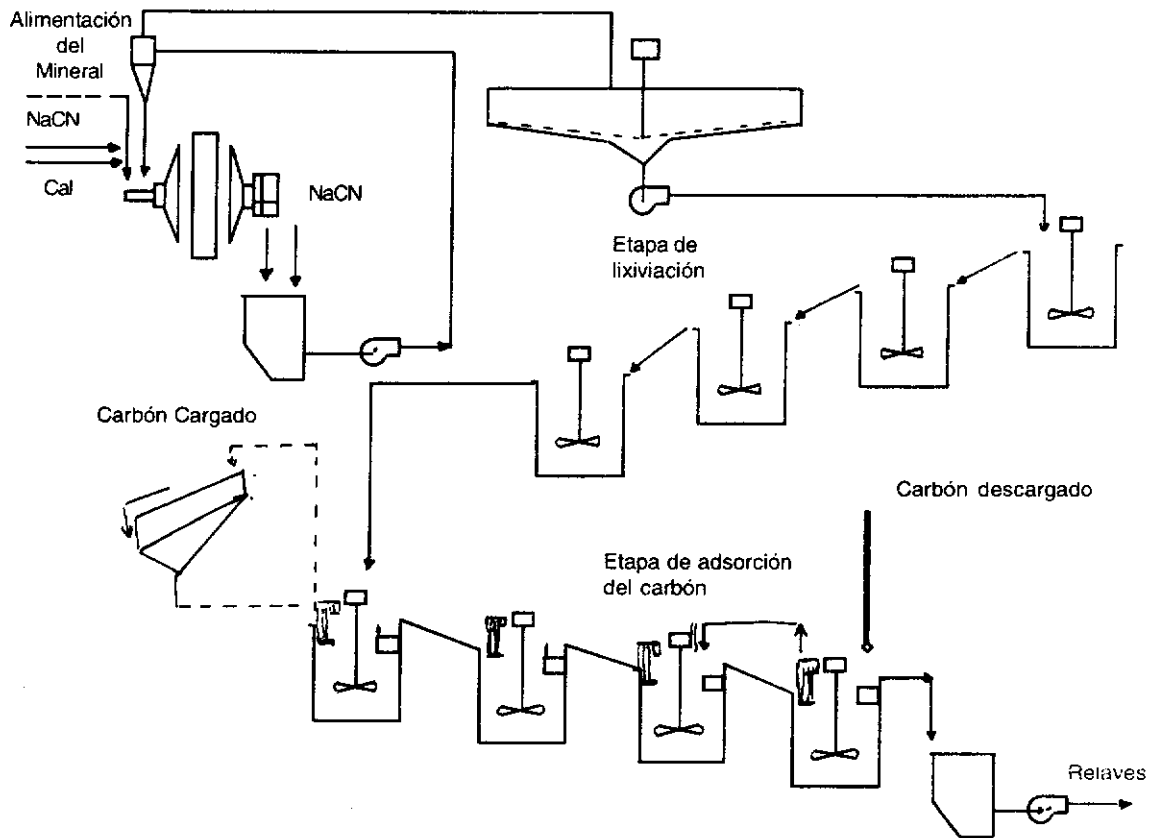
El costo de capital de los equipos requeridos por los circuitos antes mencionados es un factor a tener en consideración para la evaluación económica de un proyecto. Las inversiones que se realicen para lograr altas recuperaciones se justifican siempre y cuando las leyes del mineral sean relativamente altas. Cuando el valor del mineral es relativamente bajo la instalación de equipos que permitan recuperaciones altas no se justifica por lo que puede recurrirse a la lixiviación en pilas, un método de tratamiento menos costoso cuya recuperación es menor. La Figura 2.6 ilustra un circuito típico de lixiviación en pilas.

Por lo general, el proceso de lixiviación en pilas se aplica a minerales que contienen oro submicroscópico en una roca madre porosa. No todos los minerales de baja ley pueden ser tratados satisfactoriamente mediante la lixiviación en pilas.

Debido a su baja ley, el mineral que es sometido al proceso de lixiviación en pilas, proviene por lo general de una mina a tajo abierto. La lixiviación en pilas puede llevarse a cabo de dos formas: directamente con mineral proveniente de la mina o con mineral triturado.

El mineral es apilado sobre una superficie impermeable hasta una altura de 3 a 10 metros. La solución de lixiviación es distribuida sobre la superficie con rociadores u otros equipos de irrigación a una velocidad de 0.2 a 3.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/d (Heinen y otros, 1978). Las superficies impermeables pueden ser construídas a partir de una mezcla compactada de tierra-bentonita, asfalto, mezcla de lignito y sulfonato, concreto armado o membranas plásticas. El diseño varía en función de la necesidad de evitar que se produzcan pérdidas y se contaminen de las aguas subterráneas.

**Figura 2.4**  
**Diagrama de Flujo del Proceso CIP**



**Figura 2.5**  
**Circuito de Re-extracción del Carbón**

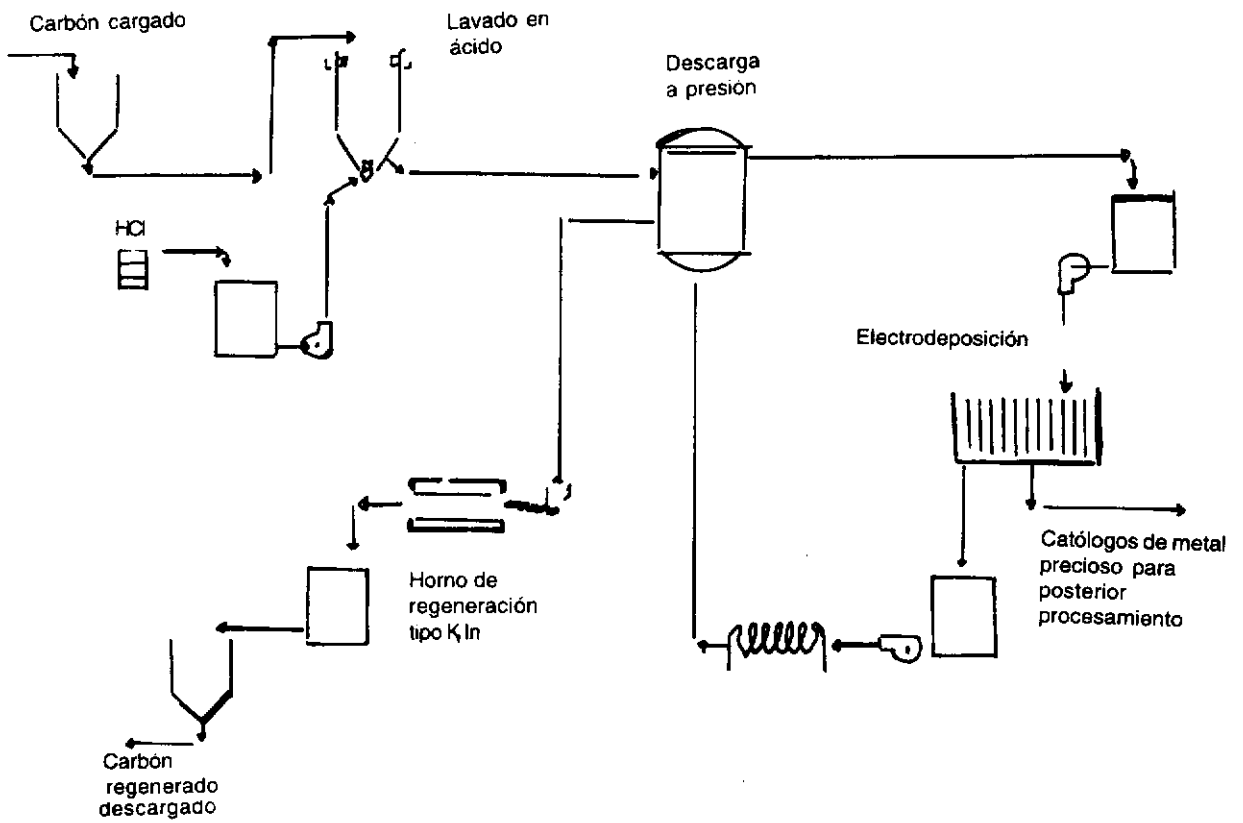
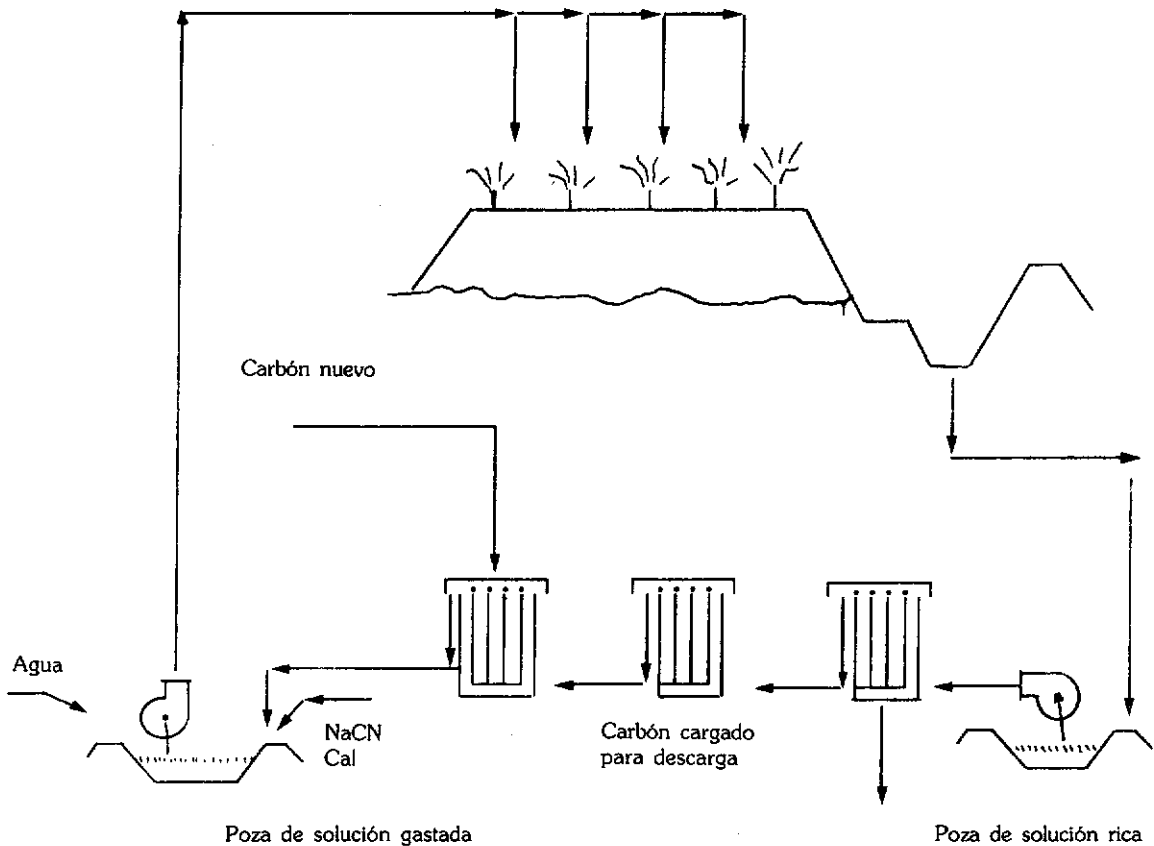


Figura 2.6

## Diagrama de Flujo del Proceso de Lixiviación en Pilas



Las superficies impermeables más costosa se emplean para operaciones de lixiviación en pila durante períodos cortos de tiempo, en los cuales el material es finamente triturado (-12 a -18 mm) y apilado hasta alcanzar una altura máxima de 3 mts, siendo lixiviado por un período de 7 a 30 días. Concluido el ciclo de lixiviación, se eliminan los desechos y se coloca una nueva capa de mineral triturado. En el caso de estos materiales finamente triturados resulta económico agregar un aglutinante (cal o cemento) al mineral, con el fin de permitir la aglomeración de las partículas finas con las más grandes (Chamberlin, 1986). Este proceso, denominado aglomeración ayuda a mantener la permeabilidad de las pilas, asegurando la percolación uniforme de la solución a través del mineral de la pila. Normalmente, se dispone de un período de 24 a 48 horas antes de iniciar el proceso de lixiviación, con el fin de permitir el curado o endurecimiento del aglutinante.

Cuando la superficie impermeable va a ser usada sólo una vez y cuando no es necesario que resista varios ciclos del proceso se recomienda el empleo de materiales más baratos. Esto es especialmente apropiado cuando se procesan materiales de ley más baja, especialmente para el material de desbroce del tajo abierto. En estos casos puede no requerir trituración; la altura de

las pilas oscilarán de 6 a 9 mts, pudiendo incluso construirse varias capas, con el fin de incrementar el uso del área impermeable. Debido a la baja ley, la cantidad disuelta de oro es también baja. En comparación con los procesos previos, pueden emplearse soluciones de cianuro bastante diluidas, de concentraciones del orden de 0,03 a 0,05% NaCN.

La solución que drena de las pilas es recolectada en zanjas impermeabilizadas y conducida a una poza de solución cargada. Esta poza actúa como regulador de sobrecargas en casos de apogones, lluvias, permitiendo también que los sólidos en suspensión sedimenten. La solución clarificada es retirada de la poza y circulada a través de una serie de 3 a 5 columnas que contienen carbón activado. El flujo puede ser ascendente para fluidizar las partículas de carbón, suministrando un buen contacto con la solución y disminuyendo el taponamiento con los sólidos suspendidos. El carbón es retenido en las columnas por medio de cribas.

También se emplean columnas de cama fija con flujo descendente, especialmente con las soluciones clarificadas.

Periódicamente, la primera columna que recibe la solución rica es sacada fuera de línea en tanto las otras avanzan en el mismo orden. Esta columna contiene el carbón cargado con la mayor cantidad de metal. Este carbón es retirado y procesado para la recuperación del metal mediante métodos similares a los empleados en las plantas de carbón en pulpa, descritos en la Sección 2.4.3. Una columna que contiene carbón sin carga es introducida al final del circuito para asegurar que el carbón descargado y regenerado extraiga al máximo el oro de la solución estéril antes que ésta sea devuelta al proceso de lixiviación. La solución estéril es recolectada en una poza de almacenamiento y tratada con cal o soda cáustica y cianuro. Desde allí, es reciclada a las pilas.

En estos procesos, el efecto del viento y la evaporación provoca pérdidas considerables de solución, de modo que no son frecuentes las purgas. Sin embargo, en un proceso al aire libre como éste, el balance de agua se ve afectado por la lluvia, pudiendo convertirse en un problema por la acumulación excesiva de solución en ciertas épocas del año.

Un proceso similar puede ser aplicado a los relaves provenientes de operaciones antiguas (McClelland y otros, 1985). En este caso, la aglomeración es de vital importancia y debe mezclarse el relave con mayores cantidades de aglomerantes bajo condiciones controladas de humedad, con el fin de mantener la consistencia del aglomerado.



## 2.4.5 Procesos de Flotación

La separación por flotación puede aplicarse a asociaciones complejas de minerales. Las operaciones unitarias involucradas pueden dividirse en operaciones de molienda, acondicionamiento, desbaste, y limpieza.

Antes que se realice la separación por flotación, es necesario que se produzca la liberación física de los minerales entre sí. Esto se logra moliendo el mineral y a menudo remoliendo algunos productos intermedios.

Los reactivos son añadidos a la pulpa molida en una serie de etapas de acondicionamiento y frecuentemente requieren de un período - denominado de acondicionamiento - para reaccionar con los iones en solución o con la superficie del mineral.

La flotación por desbaste tiene el propósito de realizar una separación primaria e imperfecta del mineral de cabeza y reducir el volumen que pasará a las etapas subsiguientes. Los relaves se someten a una flotación enérgica antes de salir de la planta. El objetivo de la flotación por desbaste es recuperar la mayor cantidad de mineral valioso, no un concentrado de alta ley.

La limpieza comprende una segunda flotación de los productos de la flotación de desbaste, la cual tiene por objeto eliminar la mayor cantidad posible de mineral estéril, dando como resultado un producto o concentrado final de alta ley.

El cianuro puede añadirse al proceso en uno o más puntos , con el fin de lograr objetivos específicos. Parte de este cianuro añadido podría eliminarse con los concentrados, en tanto otra parte podría reaccionar con los cianicidas del propio mineral. Otra fracción pasará a la cancha de relaves y se depositará permanentemente con los sólidos como compuestos de cianuro metálicos estables, pudiendo ser reciclado a la planta en caso que el cianuro permanezca en solución.

Debido a la sensibilidad de ciertos procesos de flotación, muchas veces es necesario eliminar el cianuro antes de emplear el agua proveniente del rebose de la cancha de relaves.

## 2.4.6 Práctica Operativa del Proceso y el Medio Ambiente

El cianuro descargado al medio ambiente proviene de:

- ❖ Purgas periódicas para mantener la calidad de la solución de lixiviación.
- ❖ Filtraciones desde las canchas de relaves
- ❖ Purgas en el rebose de la cancha de relaves para controlar el balance total del agua del sistema.

El tratar de optimizar la economía del proceso forma parte de la rutina de operación de la planta. Este objetivo puede coincidir con el objetivo de minimizar el impacto del cianuro sobre el medio ambiente y optimizar el consumo del mismo. La economía del proceso guarda estrecha relación con el consumo: el cianuro es caro y cualquier porción que no se pueda emplear nuevamente (el cianuro que es consumido por cianicidas o el que se elimina por purgas de solución) debe ser destruido antes de la descarga del efluente. (Nótese que el cianuro clasificado como "consumido" desde un punto de vista del proceso no es necesariamente inerte desde un punto de vista ambiental, como es el caso de los complejos de cianuro de cobre.)

Es aconsejable observar las siguientes prácticas operativas, con el fin de reducir el consumo de cianuro:

- Modificar las condiciones del proceso, con el fin de corregir índices elevados de extracción usando concentraciones mínimas de cianuro en la solución de lixiviación.
- Tratar en lo posible de reducir el consumo de cianuro por parte de cianicidas tales como los minerales de cobre, la pirrotita, etc.
- Intentar retener el cianuro en el circuito en vez de permitir su descarga a la cancha de relaves.
- Controlar estrictamente las adiciones de agua al circuito, con el fin de disminuir la necesidad de purgas de la solución.
- Estudiar la posibilidad de automatizar el control de las dosis y adiciones de cianuro.

Habashi (1967) ha demostrado que la velocidad de cianuración depende tanto de las concentraciones de cianuro como de las de oxígeno. La máxima velocidad de disolución se produce cuando la relación molar de  $[\text{CN}^-]/[\text{O}_2] = 6$ . Si  $[\text{CN}^-] \ll 6 [\text{O}_2]$ , la velocidad será independiente de la concentración de oxígeno; si  $[\text{CN}^-] \gg 6 [\text{O}_2]$ , la velocidad será independiente de la concentración de cianuro. Por ello, se viene optando por mejorar la aereación en la lixiviación y/o añadir oxígeno u otros oxidantes. Si bien esta opción tiene ciertas limitaciones técnico económicas, reduce la cantidad de cianuro que debe ser añadida para una extracción eficiente como ha quedado demostrado en la mina Page-Williams en Hemlo (Madeley, 1991).

Otra estrategia empleada en Page-Williams y otras operaciones es la preaereación de la pulpa antes de la cianuración. Este procedimiento permite la oxidación y disolución de los cianicidas, los cuales pueden ser separados en un proceso de espesamiento previo a la adición del cianuro. Lo anterior se traduce en una reducción de la cantidad de cianuro que debe añadirse para que el circuito de lixiviación opere eficientemente. Esto a su vez trae como consecuencia la disminución de la cantidad de cianuro libre y en forma de complejos presentes en los relaves, reduciendo tanto el costo de tratamiento de los efluentes de la cancha de relaves como la descarga al medio ambiente de compuestos de cianuro.

Las adiciones de litargirio o nitrato de plomo pueden disminuir la concentración de iones de azufre reducidos en solución, aumentando la concentración de oxígeno y reduciendo el consumo de cianuro.

A menudo las dosificaciones de cianuro se realizan, con el fin de mantener el nivel de "cianuro libre" necesario para lograr recuperaciones apropiadas. Este nivel contiene un factor de seguridad adecuado para cubrir las variaciones en las características del mineral de cabeza. Los operadores de la planta pueden determinar el nivel de "cianuro libre" mediante una titulación con nitrato de plata y yoduro de potasio, con el fin de medir la capacidad de formación de complejos de la solución con respecto a la plata. Puesto que esta titulación se produce de manera periódica, no continua, y ya que el punto de viraje no puede apreciarse en forma precisa no será posible definir el punto de control con la exactitud deseada. Para proporcionar un control más riguroso de las adiciones de cianuro, algunas plantas donde se emplean molienda, poseen un sistema de análisis en línea basado en la determinación fotométrica (Wyllie, 1987). También puede emplearse electrodos selectivos de iones para el análisis continuo. Estos análisis pueden emplearse para la dosificación automática de los reactivos.

En cierto modo, el control del pH puede mitigar los efectos de los cianicidas. Normalmente el pH se mide por medio de un electrodo de vidrio conectado a un milivoltímetro. Algunas veces se emplean otros tipos de electrodos, más resistentes y menos propensos a fluctuaciones. Esta información podría complementarse con titulaciones de alcalinidad en la solución de lixiviación, empleando, por ejemplo, ácido oxálico a un punto final de fenolftaleína. Cuando se ha determinado que un pH alto contribuye a la actividad de los cianicidas, será aconsejable recurrir a la automatización de la dosificación de cal, con el fin de contar con una forma confiable de control a un nivel bajo de alcalinidad.

## 2.5 Características de los Desechos

Los efluentes no tratados provenientes de procesos que emplean cianuro (cianuración y flotación), contienen una gran diversidad de compuestos, dependiendo del proceso empleado, el tipo de mineral, la dosificación de cianuro, el grado de aereación, etc. La composición de los residuos puede cambiar debido a variaciones de las características del mineral.

### 2.5.1 Merrill Crowe

La Figura 2.7 ilustra el destino final del cianuro añadido en un proceso Merrill Crowe hipotético. Durante el proceso de lixiviación, una pequeña fracción se pierde en la atmósfera del molino como HCN por volatilización. Otra fracción del cianuro reaccionará con cualquiera de los cianicidas presentes en el mineral dando como resultado complejos de ferrocianuro, tiocianato, cianato y

cuprocianuro. Luego de la lixiviación, filtración y lavado, una fracción es descargada con los relaves, ésta es adsorbida por las superficies sólidas o permanece presente a bajas concentraciones en la fase acuosa de estos relaves. (Véase Figura 2.7)

Luego, la solución rica filtrada pasa por el proceso Merrill Crowe para la recuperación de los metales preciosos. Aquí, el oro y la plata son intercambiados por zinc en solución. La solución estéril resultante contiene complejos de cianuro de zinc, cianuro de sodio sin reaccionar y los productos generados por los cianicidas. La mayor parte de esta solución es reciclada al proceso de lixiviación.

Los desechos finales del proceso Merrill Crowe constan de dos componentes: una purga de solución pobre que por lo general es reciclada y relaves provenientes de la filtración.

La purga es una solución clara que posee una concentración alta de cianuro como complejos metálicos de cobre, tiocianato, cianato y amoníaco. La Sección 2.3 describe la formación de estos compuestos.

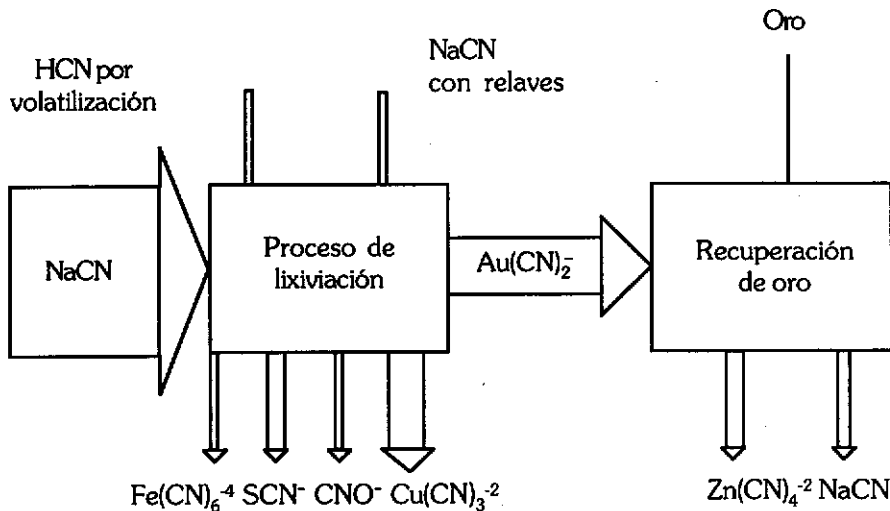
La purga se realiza para controlar la concentración de estos productos originados por cianicidas. Deberá ser tratada para eliminar el cianuro remanente y sus complejos.

Los relaves del proceso Merrill Crowe - constituidos por sólidos que han sido filtrados y lavados para eliminar el cianuro de oro residual - contendrán también cianuro en forma de complejos en solución retenida y adherida a los sólidos. La cantidad total de cianuro descargada a la cancha de relaves dependerá del tipo y diseño del filtro, el número de etapas y el volumen de lavado y si se ha empleado agua o la solución estéril para el lavado. Operando a contracorriente, los filtros de tambor de dos etapas pueden eliminar teóricamente el 99% del cianuro presente en la alimentación al filtro (Crane, 1982). Sin embargo, este valor asume que el cianuro se comporta sólo como soluto. La eficiencia real del lavado será menor debido a la adsorción de cianuro en los sólidos.

El método habitual de tratamiento de desechos provenientes del proceso Merrill Crowe consiste en tratar solamente la purga de la solución estéril y confiar en el lavado del filtro para eliminar una cantidad tal de cianuro que permita la descarga de relaves repulpados a la cancha de relaves. En muchos casos, la descarga combinada de la planta no cumple con los límites máximos permisibles de descarga establecidos para los efluentes. Se debe confiar en la degradación natural en la cancha de relaves o implementar una planta secundaria de tratamiento para cumplir con las normas aplicables.

**Figura 2.7**

## Destino del NaCN Consumido en el Proceso Merrill Crowe



### 2.5.2 CIP

La Figura 2.8 ilustra en forma simplificada el destino final del cianuro en un proceso de carbón en pulpa. Durante el proceso de lixiviación, una pequeña fracción se pierde en la atmósfera del molino como HCN por volatilización. Otra segunda fracción reaccionará con cualquiera de los cianicidas presentes en el mineral para formar complejos de ferrocianuro, tiocianato, cianato y cuprocianuro. Durante la lixiviación, el oro es extraído de la solución por adsorción en el carbón junto con una fracción de cianuro.

El cianuro remanente, junto con los productos de reacción de los cianicidas, es descargado en los relaves. Este puede ser tratado para eliminar el cianuro o dejarlo tal como está para que la eliminación se realice por degradación natural en la cancha de relaves. El cianuro que ingrese al circuito de desorción del carbón será devuelto periódicamente al circuito de lixiviación o destruido durante la reactivación del carbón en el horno.

El desecho no tratado del proceso CIP está constituido por relaves que presentan niveles elevados de cianuro, complejos metálicos, cianato y tiocianato. A diferencia del proceso Merrill Crowe, el proceso CIP no contempla el reciclaje de una solución pobre. En consecuencia, los relaves del proceso CIP pueden contener una cantidad considerable de cianuro libre.

Elementos tales como el arsénico y el antimonio pueden también estar presentes en el efluente no tratado dependiendo de las características del mineral y del proceso.

En todos los casos, los relaves tratados son descargados en una cancha donde los sólidos pueden asentarse. En el Capítulo 6.O. se presenta información detallada acerca de la selección y diseño del proceso de tratamiento de relaves. (Véase Figura 2.8)

### 2.5.3 Lixiviación en Pilas

La mayoría de las operaciones de lixiviación en pilas se han realizado en zonas secas donde el balance neto de agua requiere adiciones continuas para compensar la evaporación y saturación del mineral fresco. Las soluciones estériles sucias no son comunes, por lo que no es necesario efectuar purgas. Sin embargo, y de ser necesario, la purga de una operación de lixiviación en pila tendría características similares a la fracción acuosa de la pulpa del relave del proceso CIP. La tecnología de tratamiento para las soluciones de los relaves CIP podría ser adecuada para este tipo de efluente, esto dependerá del resultado de las pruebas experimentales.

Al concluir el proceso, la roca lixiviada contiene solución de composición similar a la solución estéril. El lavado de esta roca con agua dulce reducirá la concentración de contaminantes; sin embargo, es imposible obtener un rendimiento de 100% en el lavado. Es posible que los procesos de degradación natural no disminuyan significativamente la proporción de cianuro dentro de la pila, por lo que los contaminantes pueden persistir durante largos períodos y ser extraídos lentamente por lixiviación durante la estación de lluvias o de deshielo. En tales circunstancias, podría lograrse cierta mitigación realizando el lavado con una solución química destructora de cianuro antes del abandono de la operación.

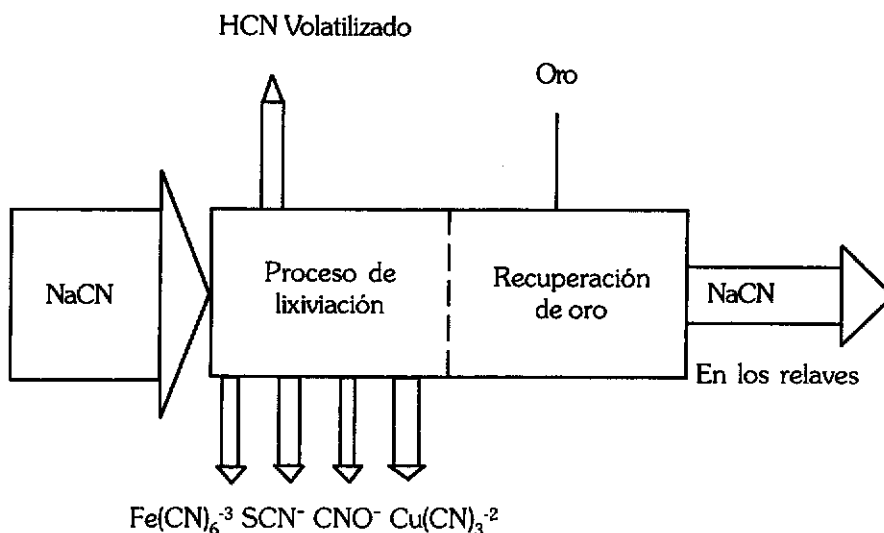
### 2.5.4 Características de los Efluentes Tratados

El efluente final obtenido después del tratamiento de relaves o del rebose de la cancha de relaves puede contener ciertos complejos de cianuro residual, así como cianato, tiocianato y amoníaco. Debido a que el cianato es un subproducto de los procesos convencionales de oxidación de cianuro, su concentración en los relaves tratados es elevada; sin embargo, es menos tóxico que el cianuro en tres órdenes de magnitud. En las plantas en que se tratan directamente los relaves, éstos pueden contener también niveles elevados de amoníaco, ya que éste es un subproducto de la hidrólisis de cianato, tal como se explicó en la Sección 2.2.6.

Se puede efectuar una evaluación teórica de los diversos componentes presentes en una muestra de efluente o de agua residual mediante los análisis químicos de la muestra. Este procedimiento requiere de un balance de cationes/aniones y de los ratios metal/ligante para determinar que los complejos pueden estar presentes. Si bien este procedimiento puede no ser concluyente, puede corroborar ciertas hipótesis acerca de la composición química de la muestra.

**Figura 2.8**

## Destino del NaCN Consumido en el Proceso CIP



A continuación se da un ejemplo de este procedimiento, basado en la información del Cuadro 2.5. Con respecto a este cuadro, las concentraciones de los elementos en ppm (o mg/l) han sido divididas por sus pesos atómicos o pesos fórmula para expresar la concentración en mmoles/l. Este valor se multiplica por la carga del ion para obtener la carga eléctrica en mmol/l. Debido a que no se conoce con certeza la carga de algunas especies (muchas tienen por lo menos dos valencias) esta prueba no es del todo rigurosa. Para determinar qué complejos de cianuros podrían formarse, se calcula también la relación de cianuro con los metales pesados que pueden formar complejos.

**Electroneutralidad.-** La suma algebraica de las cargas positivas y negativas a nivel molar deberá ser igual a cero. En este caso lo son, aunque ello diga muy poco acerca de muchos de los iones presentes, pues en el cálculo predominan el calcio, sodio y amonio como cationes, y el sulfato, bicarbonato, cloruro y cianato como aniones. Los errores debidos a la omisión de otras especies no serían detectados a menos que sean demasiado evidentes. En general, si las cargas no están balanceadas, debería pensarse que las cargas asumidas son incorrectas o que existe un error analítico.

**Metales Pesados.-** A este valor de pH las concentraciones de metales pesados deberían ser bajas debido a la insolubilidad de sus hidróxidos. Se observa que el hierro y el cobre están presentes en cantidades considerables, lo que sugiere la formación de complejos con otros iones presentes.

**Cianuro.-** El candidato más obvio para la formación de complejos con los metales pesados es el ion cianuro. Los complejos de cianuro de hierro contienen seis ligantes de cianuro, el análisis muestra que existe suficiente cianuro para reaccionar con todo el hierro que se encuentra en solución. El hierro forma complejos muy estables. Por ello, si el ferrocianuro es el único complejo de hierro, queda insuficiente cantidad de cianuro para mantener al cobre en solución.

**Tiocianato.-** Este es el ligante complejante más poderoso después del cianuro (a pesar de que es mucho menos poderoso). Forma principalmente el complejo dicoordinado con cobre, el cual, dada su concentración en solución, podría explicar la presencia de cierta cantidad de cobre disuelto no ligado al cianuro.

**Otros ligantes.-** Se sabe que el amoníaco y el cloruro forman complejos con el cobre. Sin embargo, en este pH la mayor parte del amoníaco estará en forma de amonio, el cual no es precisamente un agente complejante estable. La concentración de cloruro es importante, pero como los complejos con cobre son relativamente débiles, esta no es una explicación buena para el cobre soluble.

El cobre y el ferrocianuro, el cobre y los iones hidroxilos, el cobre cuproso y el cianuro, y el cobre cuproso y el cloruro, todos ellos forman productos insolubles de reacción. Si la mayor parte del cianuro de esta muestra reacciona con el hierro para formar complejos, debería tenerse en consideración la posibilidad de que el cobre este presente como un sólido coloidal que atraviesa el filtro de 0.45mm usado en el procedimiento de determinación de la concentración del cobre disuelto. Podría haber suficiente tiocianato en esta muestra para evitar que el cobre forme tales precipitados; sin embargo, esto no es seguro. La filtración y el análisis repetidos no deberán mostrar reducción alguna en la concentración de cobre para una solución verdadera. De ser así, debe sospecharse la presencia de un precipitado de cobre coloidal. Los coloides pueden ser detectados por dispersión de luz o microscopía.

Este tipo de análisis puede ser útil, si, por ejemplo, el cobre está presente como un precipitado, la adición continua de reactivos de precipitación tales como el sulfuro no mejorarán el proceso, por lo que será necesario recurrir a algún método físico. En la Sección 4.3.5 se explica este planteamiento.



**Cuadro 2.5**  
**Análisis teórico de una muestra de efluente**  
**tratado que contiene cianuro**

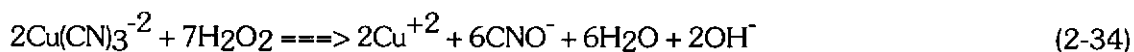
Ion	Concen. ppm	Peso atómico o fórmula	Conc. Molar mmol/L	No. Carga	Ratio CN/M	Moles de carga mmol/L
<b>CATIONES</b>						
Fe	1.0	55.85	1.791E-02	2	6.4	0.036
Cd	0.001	112.40	1.068E-05	2	10807.7	0.000
Co	0.058	58.93	9.842E-04	2	117.2	0.002
Cu	1.0	63.54	1.574E-02	2	7.3	0.031
Mn	0.076	54.94	1.383E-03	2		0.003
Sr	0.78	87.62	8.902E-03	2		0.018
Zn	0.056	65.38	8.565E-04	2	134.7	0.002
Ca	362	40.08	9.032E+00	2		18.000
Mg	5.49	24.31	2.258E-01	2		0.452
NH <sub>3</sub>	30.6	17.0	1.800E+00	1		1.800
K	5.3	39.1	1.355E-01	1		0.136
Na	173	22.99	7.525E+00	1		7.525
						-----
						28.068
<b>ANIONES</b>						
As	0.016	74.92	2.136E-04	3		0.001
Si	0.92	28.09	3.275E-02	0		0.000
CaCO <sub>3</sub>	120	100.0	1.200E+00	1		1.200
SO <sub>4</sub>	1200	96.0	1.250E+01	2		25.000
Cl	20	35.45	6.642E-01	1		0.564
NO <sub>3</sub>	3.63	62.0	5.855E-02	1		0.059
NO <sub>2</sub>	0.62	46.0	1.348E-02	1		0.013
CN	3.0	26.0	1.154E-01	1		0.115
SCN	18.4	58.0	3.172E-01	1		0.317
	31.4	42.0	7.476E-01			0.748
						-----
						28.017
						-----
Nota: pH = 7,5						

## 2.6 Comportamiento del Cobre en los Efluentes de Plantas Auríferas

La oxidación de complejos de cianuro metálicos para formar cianato libera iones metálicos que teóricamente se hidrolizan y precipitan bajo la forma de sus respectivos hidróxidos. Si bien el comportamiento de la mayoría de complejos de cianuro-metálicos cumple con esta regla, después de destruir completamente el cianuro, diversos sistemas para el tratamiento de cianuro tienen dificultades para reducir el cobre, con el fin de cumplir con las regulaciones correspondientes a la descarga de los efluentes. Como una posible solución a este problema, Degussa viene comercializando un compuesto tio-orgánico patentado para la eliminación del cobre.

En un estudio reciente sobre el comportamiento del cobre en el efluente de una planta aurífera, se evaluaron diversos mecanismos para la retención de cobre, como la presencia de coloides, cinética de reprecipitación y capacidad de formación de complejos de tiocianato y amoníaco (Higgs, 1990). También se realizó otro estudio sobre el comportamiento del cobre en pantanos empleando información proveniente de dos minas en operación en Saskatchewan (Gormely y otros, 1990).

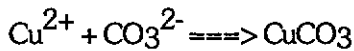
El efluente de las plantas de tratamiento de minerales auríferos contiene normalmente concentraciones importantes de cobre soluble, pues el cobre forma rápidamente complejos de cianuro estables tales como  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ . El tratamiento convencional de cianuro da como resultado la liberación y oxidación de ion cuproso a ion cúprico. El mecanismo empleado, usando peróxido de hidrógeno como oxidante (Vickell y otros, 1989), puede describirse por medio de la reacción:



El ion cúprico liberado en solución por la reacción anterior puede luego precipitarse para formar hidróxido de cobre:



El hidróxido cúprico se vuelve menos soluble con el aumento del pH ( $K_{ps} = 1.6 \times 10^{-19}$ ) (Latimer, 1952). La Figura 2.9 ilustra la solubilidad del cobre basada en el hidróxido de cobre, la cual demuestra que la solubilidad del hidróxido de cobre aumenta a medida que el pH cae a valores menores de 8. En muchos casos, los sistemas de tratamiento pueden reducir el cobre disuelto a niveles mucho menores a los previstos en base a la solubilidad teórica del hidróxido. Además de la precipitación con el hidróxido, el cobre puede precipitar con carbonato en solución para formar carbonato cúprico, según la siguiente reacción:



(2-36)

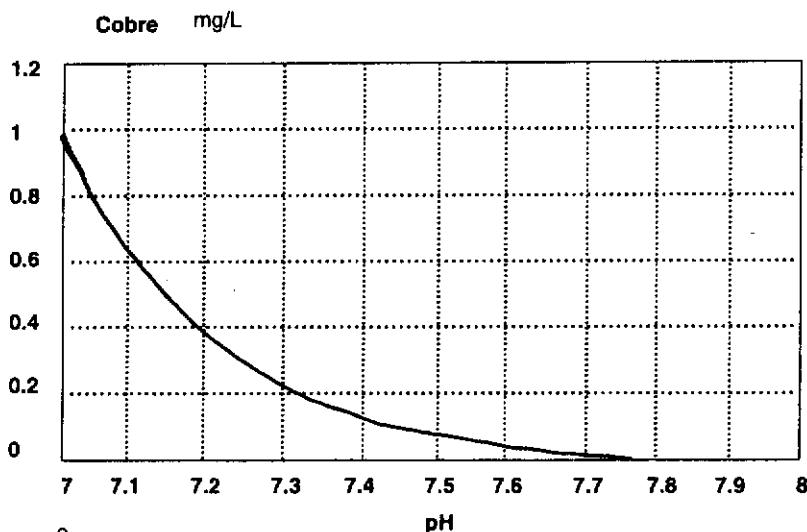
(Véase Figura 2.9)

La solubilidad del carbonato cúprico es función de la concentración de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), la cual a su vez es función del pH de la solución y del contenido total de carbonato.

En la Figura 2.10 se presenta la solubilidad del carbonato cúprico como función de la concentración de carbonato, para un producto de solubilidad de  $2.5 \times 10^{-10}$  (Latimer, 1952). La solubilidad del cobre aumentará a medida que disminuya la concentración del carbonato. En los sistemas de tratamiento que emplean cal para el control del pH, la concentración de carbonato en solución puede ser muy baja, reduciendo, de este modo, el potencial para eliminar el cobre como carbonato.

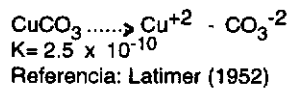
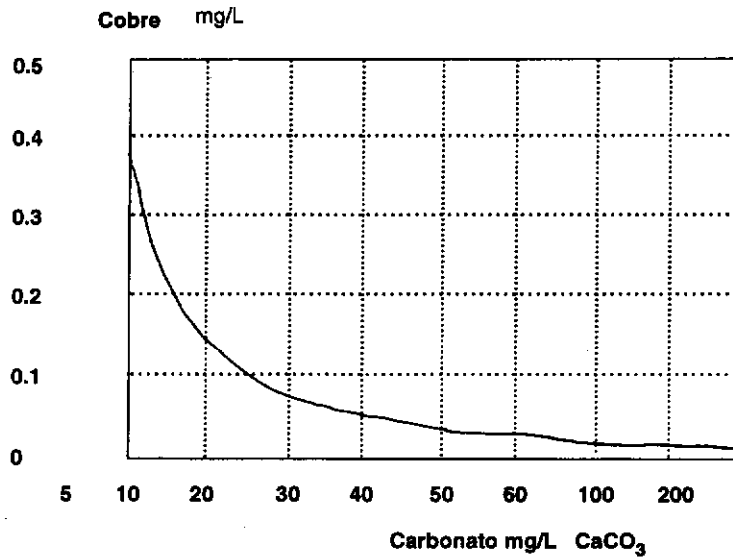
Un tercer mecanismo para la precipitación de cobre sería la formación de carbonatos de cobre básicos tales como azurita [ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ] o malaquita [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]. Estos compuestos son formas estables de cobre en presencia de oxígeno y dióxido de carbono, lo cual a su vez explica la existencia de los minerales oxidados de cobre. La información existente acerca de la solubilidad y la cinética de formación de estos carbonatos básicos es limitada. En el Capítulo 10.0 se tratará en mayor detalle el tema del comportamiento del cobre en el efluente de la planta aurífera.

**Figura 2.9**  
**Solubilidad del Cobre como Hidróxido Cúprico**



$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$   
 $K = 1.6 \times 10^{-14}$   
 Referencia: Latimer (1952)

**Figura 2.10**  
**Solubilidad del Cobre como Carbonato Cúprico**





## CAPITULO 3.0 SEGURIDAD E HIGIENE INDUSTRIAL

### 3.1 Introducción

Los compuestos de cianuro tienen fama de ser altamente tóxicos y peligrosos, en parte debido al uso del cianuro de hidrógeno gaseoso en las cámaras de gas. De ahí que la reacción instintiva de la gente sea mucho mayor en el caso del cianuro que en el del sulfuro de hidrógeno, el cual es igualmente tóxico.

El contacto externo o interno del ser humano con los compuestos del cianuro puede ser dañino en múltiples formas. Los efectos más graves se producen cuando el cianuro ingresa a cuerpo, porque su fuerte capacidad de formar complejos con el hierro, hace que interfiera en el transporte del oxígeno por parte de la hemoglobina.

Las formas en las que el cianuro puede ingresar al cuerpo son o por la inhalación de polvos de cianuro de hidrógeno gaseoso o a través de la ingestión de material contaminado.

Debido a la toxicidad del cianuro, debe prestarse la debida atención a cualquier situación que pudiera generar una liberación incontrolada de compuestos que lo contengan, evaluando la probabilidad de ocurrencia de dichas situaciones y desarrollando planes de contingencia para mitigar las consecuencias.

Con este propósito, se tratarán en el presente capítulo los procedimientos y prácticas relacionadas al manejo seguro de los productos del cianuro.

Debido a la poca información relacionada a la realidad peruana, se presenta datos, referencias o situaciones de otras realidades las cuales pueden ser aprovechadas para la industria minera de nuestro país.

### 3.2 Legislación Pertinente.

La legislación relacionada al uso, seguridad e higiene industrial del cianuro se cita en capítulo 5, sección 5.2.

### 3.3 Sistema de Información sobre Materiales Peligrosos en el Centro de Trabajo

Los aspectos que se señalan a continuación deben ser adoptados en toda planta que utilice cianuro.

## 3.3.1 Educación y Capacitación de los Trabajadores

Cualquier persona que trabaje con o cerca a una sustancia peligrosa deberá contar con información acerca de los riesgos, formas de su uso, manejo y almacenamiento. Los trabajadores deberán ser instruidos específicamente en los siguientes temas:

- ❑ Propósito e importancia de la información contenida en la etiqueta del proveedor o alternativamente en la etiqueta del centro de trabajo. (véase Sección 3.3.2)
- ❑ Objetivo e importancia de la información contenida en la hoja de datos de seguridad del material (véase Sección 3.3.3)
- ❑ Procedimientos para el uso, almacenamiento, manejo y eliminación segura del producto si se encuentra contenido o es transportado en:
  - ▶ una tubería
  - ▶ un sistema de tuberías que incluye válvulas
  - ▶ un tanque de preparación
  - ▶ un tanque del proceso
  - ▶ un carro cisterna, camión cisterna, carro minero, faja transportadora u otro medio similar.
  - ▶ Planes de emergencia en caso de derrames y otros contratiempos previsibles.

## 3.3.2 Uso de Etiquetas del Proveedor y Etiquetas del Centro de Trabajo

La Etiqueta del Proveedor es aquella proporcionada por el fabricante del producto, detalla la información referida al producto, con los respectivos símbolos de peligro.

Etiqueta del Centro de Trabajo, también contiene información acerca del producto, pero ha sido preparada según los criterios de la planta en la que se usa el producto.

Todos los envases de los productos tóxicos que se reciben en una planta deben contar con las Etiquetas del Proveedor, las cuales deberán permanecer intactas e inalteradas en tanto quede producto dentro del envase. En caso que una etiqueta se encuentre ilegible o haya sido retirada, deberá ser reemplazada por una nueva etiqueta de proveedor o alternativamente por una etiqueta del centro de trabajo.

En caso de que los envases individuales de una remesa no cuenten con etiquetas, deberá colocarse una etiqueta del centro de trabajo. Si se recibe en la mina una remesa a granel (cal viva por ejemplo) deberán colocarse etiquetas del centro de trabajo en todos los contenedores de almacenamiento o instalaciones utilizados para el producto. Asimismo, cualquier tanque, tubería u otro equipo utilizado para guardar o trasladar un producto tóxico, deberá ser identificado mediante etiquetas, letreros o cualquier otro medio considerado apropiado.

Los productos peligrosos que se encuentran empaquetados en cantidades menores a 10 kg. para uso en laboratorio, deberán tener una etiqueta que identifique al producto indicando las frases adecuadas en relación a su peligrosidad (por ejemplo, “explosivo”, “tóxico”, “altamente oxidante”). Asimismo se deberá encontrar a la vista información sobre las medidas preventivas y los procedimientos de primeros auxilios, así como la hoja de datos de seguridad de material.

### 3.3.3 Uso de la Hojas de Datos de Seguridad del Material

Son hojas informativas que contienen detalles sobre la forma en la que los productos afectan la salud humana. En el Anexo F se presentan Hojas de Datos de Seguridad de Material para el cianuro de sodio, dióxido de azufre, metabisulfito de sodio, peróxido de hidrógeno, hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio, productos que pueden ser utilizados en plantas de cianuración.

La superintendencia de una planta deberá asegurarse que todos los productos peligrosos cuenten con las Hojas de Datos de Seguridad de Material actualizadas (usualmente son proporcionadas por el proveedor comercial) y que éstas se encuentren a disposición de los operadores.

## 3.4 Almacenamiento de Cianuros Alcalinos

### 3.4.1 Formas de Presentación del Producto

El cianuro de sodio puede ser suministrado en diversas formas, bien como producto sólido o como solución acuosa. El cianuro sólido se puede encontrar en forma de polvo, granos, hojuelas o en bloques de una onza (también llamadas briquetas o “cojines de cianuro”) (Degussa, sin fecha). El polvo se compone de partículas de un tamaño que va de 0.1 a 2 mm., siendo de utilidad para la producción de mezclas. El producto granulado está compuesto de partículas de forma irregular de 0.2 a 4 mm de tamaño; no forma polvo y se disuelve fácilmente en agua. Las briquetas tienen forma de cojín, de un tamaño aproximado de 31 x 30 x 14 mm y pesan unos 15 gramos. Esta forma es la menos sensible al aire y a la humedad.

El cianuro de sodio es embalado y transportado en cilindros de acero no retornable (de 45 a 50 kgs. o de 90 a 100 kgs.); cajas de triplay (que contienen 1000 kgs. de NaCN en una bolsa plástica) y en tolvinos reusables “Flo-bins” que contienen 1500 kg. de NaCN.

En otros países, el cianuro de sodio seco es transportado a granel en vagones ferroviarios o en camiones cisterna.



Si bien en el Perú no se utiliza, otra forma de presentación del cianuro de sodio es como solución acuosa, la cual es transportada en camiones cisterna. La concentración de la solución es de aproximadamente 27% a 30% de NaCN en peso.

### 3.4.2 Estabilidad del Producto Sólido

Los cianuros alcalinos sólidos son estables en medios en los que se ha extraído todo el aire, el dióxido de carbono y la humedad, aún a elevadas temperaturas. Degussa informa que el NaCN permanece inalterado tras ser calentado en un medio de nitrógeno durante muchas horas a temperaturas mayores de 540°C. Sólo bajo condiciones de temperatura más altas se produce una ligera descomposición térmica.

En el aire húmedo, los cianuros alcalinos sólidos se descompondrán poco a poco a temperatura ambiente. En contacto con el dióxido de carbono y la humedad del aire pueden liberar ácido cianhídrico, produciendo, ocasionalmente una decoloración marrón, la cual puede ser atribuida a la polimerización del HCN liberado. Con el fin de proteger el producto de la exposición al dióxido de carbono y a la humedad, los diversos productos del cianuro contienen cierto exceso de álcalis libre, el cual reacciona con el CO<sub>2</sub> para formar carbonato y así evitar la generación de HCN. Si bien el CO<sub>2</sub> seco no reacciona espontáneamente con el cianuro alcalino a temperatura ambiente, la conversión a ácido cianhídrico puede producirse a temperaturas mayores.

Por lo anterior, los cianuros sólidos pueden ser almacenados durante un tiempo ilimitado siempre que se encuentren debidamente protegidos contra la humedad, el dióxido de carbono y el aire. Si por el contrario, estos no han sido debidamente almacenados los cambios en su composición química se traducen en un incremento de peso, la disminución de la concentración de cianuro y a un aumento en el contenido de carbonato.

Los efectos en las tres formas sólidas en las que se presenta el cianuro de sodio son los siguientes:

- ❑ El polvo tiene la mayor área superficial específica por lo que es más vulnerable al ataque y experimentará los mayores cambios. La humedad del aire ocasionará que el polvo se apelmace formando una superficie de capas duras que protegerán temporalmente el producto frente al ataque del aire.
- ❑ Los granos presentan una capa de carbonato en su superficie. No se apelmazan en forma compacta, pueden ser manipulados fácilmente si el usuario perfora ligeramente el contenedor para separar los gránulos uno del otro.
- ❑ Las briquetas cambian muy poco. Se recubren de una capa de carbonato, la cual reduce significativamente el ataque atmosférico.

### 3.4.3 Requerimientos de Almacenamiento

Todos los cianuros deben ser almacenados en contenedores herméticamente cerrados; dichos contenedores deben ser identificados claramente, indicando que contienen material peligroso (véase Sección 3.3). No deben ser almacenados o transportados junto con alimentos, bebidas, tabaco o cualquier otro material utilizado para consumo humano. Cualquier contacto con los ácidos o sales ácidas, debe ser evitado al máximo debido a que en cualquier momento podrían generar ácido cianhídrico gaseoso el cual es altamente venenoso. En la Sección 3.5.3 se tratan con detenimiento los peligros del ácido cianhídrico.

Los cilindros de acero que contienen el cianuro deben ser almacenados en un lugar seco y protegidos contra la corrosión. Los cilindros pueden ser apilados en columnas de seis.

Las habitaciones en las que se almacena y procesa el cianuro deben contar con una buena ventilación; no se debe permitir el ingreso de personas sin autorización a estas habitaciones. Las soluciones concentradas de cianuro deben ser almacenadas en contenedores de acero protegidos contra las filtraciones por medio de una base construida de concreto resistente al álcalis. Las tuberías empleadas para llenar los contenedores de almacenamiento y para la distribución del cianuro en las plantas de procesamiento deben también encontrarse protegidas contra las filtraciones de la solución de cianuro.

## 3.5 Manejo de los Cianuros Alcalinos en la Planta

### 3.5.1 Vaciado de los Contenedores Sólidos

De ser posible, deberá abrirse los contenedores en el área en la que se almacenará o utilizará el cianuro, ya que dichas áreas han sido diseñadas de tal manera que si se produce un derrame accidental del producto, éste puede ser contenido y eliminado con seguridad (Véase Sección 3.5.3).

Las pequeñas cantidades de cianuro alcalino restantes en el contenedor pueden ser retiradas utilizando una pala limpia y seca de metal o plástico. En caso que sólo se haya podido retirar parte del cianuro de un contenedor, éste tendrá que ser cerrado inmediatamente después; no debe permanecer abierto.

**Cilindros de Acero.-** Un embudo hecho a medida que se une al cilindro puede ayudar en el vaciado con un mínimo riesgo de derrame. Los cilindros de cianuro de sodio son no retornables. Los cilindros vacíos deben ser limpiados con grandes cantidades de chorros de agua. Este ciclo

de limpieza y drenaje deberá repetirse tres veces. El agua del enjuague debe ser recolectada y tratada. Luego de su limpieza, las etiquetas de los cilindros deben ser retiradas o destruidas para confirmar que han sido limpiados; asimismo, se deben hacer agujeros en diversos lugares del cilindro o destruirlos para evitar que vuelvan a ser usados.

**Cajas de Triplay.-** En principio, se cortan los zunchos de acero de la caja, se retira la tapa y la cubierta de polietileno. La bolsa puede levantarse utilizando sus lazos elevadores. Posteriormente, se coloca en la bolsa un embudo sobre el tanque de disolvente procediendo a cortar la bolsa con un cuchillo.

La bolsa vacía debe lavarse en una solución alcalina de hipoclorito de sodio o peróxido de hidrógeno para eliminar el cianuro residual. Posteriormente, se puede eliminar la bolsa y la caja quemándolas juntas en un lugar seguro y al aire libre en una planta de incineración para desechos industriales.

**Tolvines "Flo-bins".-** Se retiran los tolvines de los vagones de plataforma o de los camiones de transporte por medio de un montacargas llevándolos a un almacén. Los tolvines pueden ser apilados de dos cuando tienen contenido, y de tres cuando estén vacíos. Cuando se lo va a utilizar, se retira el tolvin mediante un montacarga hasta el lugar donde se descargará. Se retiran los pines de seguro y se rompe el sello. Mediante el uso de una llave especial, se giran los seguros de leva, dejando caer una puerta corrediza. El producto saldrá al exterior; sin embargo, en caso que éste se haya compactado o endurecido, será necesario emplear una varilla para romper la parte dura. Una vez que el tolvin esté vacío, se cerrará y asegurará la puerta corrediza. Los contenedores "Flo-bins" son retornables, no necesitan ser limpiados antes de ser devueltos. Cabe señalar que, cuando los "Flo-bins" son devueltos, el usuario se convierte en el remitente, quien será el responsable del cumplimiento con todas las medidas de seguridad.

### 3.5.2 Procedimientos de Preparación de la Solución

Cuando se preparan soluciones de cianuro de sodio, se suele agregar soda cáustica al agua antes de disolver el cianuro de sodio sólido, aún cuando el producto sólido ya contenga cierta cantidad de soda cáustica. El objetivo de este procedimiento es llegar a un pH 12 y así crear la alcalinidad de protección necesaria para evitar la hidrólisis y la emisión del HCN. Agregar mayor cantidad de soda cáustica no es químicamente dañino para el cianuro, pero sí para los ojos en caso de salpicaduras.

Si el proceso químico requiere un pH menor para su almacenamiento o uso, entonces se deberán adoptar las precauciones necesarias en su diseño y operación contra los vapores de HCN y la

polimerización o hidrólisis del HCN. El HCN se polimerizará formando un polímero inerte, el cual adopta en soluciones diluidas un color que varía del amarillo pálido al marrón rojizo.

En soluciones más concentradas, puede formarse un precipitado marrón oscuro parecido a la herrumbre, el cual puede interferir con el proceso de transferencia de calor, obstruir las bombas e instrumentos, causando una pérdida significativa de cianuro.

En caso que se preparen soluciones de alta concentración, el agua puede calentarse a 38°C para acelerar la disolución. Sin embargo, para su almacenamiento, el cianuro de sodio debe ser guardado por debajo de los 27°C para reducir su descomposición. A temperaturas que se encuentran por encima de los 49° a 52°C, las velocidades de descomposición aumentan considerablemente, formándose formiato de sodio y amoníaco. Puesto que la reacción es exotérmica, se deberán tomar las medidas necesarias para eliminar el calor generado, de lo contrario, la reacción podría quedar fuera de control, liberando grandes cantidades de amoníaco.

La adición de cianuro a las soluciones de lixiviación en pilas puede ser más simple. La concentración de la solución puede ser mantenida haciendo pasar la solución estéril a través de una canastilla en la que se encuentran las briquetas de cianuro para que vaya fluyendo a la poza de la solución lixiviante. Otra forma de adición es añadiendo cianuro sólido al mineral seco al momento de la aglomeración.

### 3.5.3 Protección contra la Exposición

Existen tres aspectos de seguridad importantes relacionados al manejo del cianuro de sodio, los cuales son aplicables a cualquiera de los procedimientos mencionados en las secciones anteriores:

- a) El manejo de derrames
- b) Protección contra el cianuro de hidrógeno
- c) Primeros auxilios.

Se debe informar a la gerencia sobre todos los derrames de cianuro de sodio, que sobrepasen 1 kg., producidos en el medio ambiente. No es necesario informar sobre los derrames que ocurren dentro de la planta que son controlados por pozas de emergencia y son vueltos a usar durante el proceso.

En caso que el cianuro sólido haya sido derramado durante su manipuleo, debe ser retirado inmediatamente con ayuda de una escoba y recogedor para devolverlo al contenedor. Si se ha

ensuciado, y no puede ser utilizado, debe ser destruido mediante un proceso químico utilizando la oxidación, hidrólisis o precipitación. El área debe ser limpiada a fondo con agua alcalina.

Los derrames líquidos deberán ser neutralizados con hipoclorito. Asimismo, deberá evitarse que cualquier derrame entre en contacto con soluciones ácidas (las cuales podrían estar presentes en las alcantarillas de desagüe) para evitar la generación de gas cianhídrico que es altamente tóxico. (Cole y Kirkpatrick, 1983).

La máxima concentración permitida de ácido cianhídrico en lugares en los que se requiere la presencia permanente de trabajadores de 10 ppm (11mg HCN/m<sup>3</sup>) el umbral de olor para el cianuro de hidrógeno es de 2 a 5 ppm (Du Pont, 1990). Si existiera el peligro que el ácido cianhídrico se encuentre presente en algún ambiente, sólo se podrá ingresar si el personal utiliza una máscara completa con un filtro. (Uno de tipo B, color de identificación gris. El tiempo de vida de estos filtros guardados sin usar y sellados de fábrica es de cinco años). Si se sospecha o se establece que existen concentraciones por encima del 1% por volumen de HCN, el personal deberá utilizar el equipo de protección de respiración que cuenta con su propia fuente de aire. La barba puede perjudicar el adecuado funcionamiento de dicho equipo, por lo que las personas que en algún momento tengan que usar máscaras, no deberán tener barba.

El ácido cianhídrico es inflamable y forma mezclas explosivas con el aire. Por ello, debe estar terminantemente prohibido fumar y hacer fuego o fogatas en las habitaciones en las que pudiera estar presente.

Todo el equipo eléctrico deberá estar diseñado para ser utilizado en atmósferas de gas explosivo. En caso de fuego, el agua del extinguidor no debe entrar en contacto con los sistemas de alcantarillado o aguas de uso público. Las aguas contaminadas con cianuro deben ser recolectadas y tratadas químicamente.

El personal debe encontrarse constantemente alerta y listo para tomar acciones inmediatas en caso que sea expuesto al cianuro. A continuación, se presentan los síntomas de envenenamiento con cianuro (Du Pont, 1990):

- ❖ Enrojecimiento de los ojos
- ❖ Dolor de cabeza
- ❖ Irritación de la garganta
- ❖ Debilidad en brazos y piernas
- ❖ Palpitaciones
- ❖ Vértigos

- ❖ Dificultad para respirar
- ❖ Colapso y convulsiones
- ❖ Salivación
- ❖ Aturdimiento
- ❖ Náuseas

En las Hojas de Datos de Seguridad del Material del Anexo F se menciona el equipo de primeros auxilios y los procedimientos recomendados para dichas situaciones.

## **3.6 Equipo para el Manejo de Soluciones de Cianuro de Sodio**

### **3.6.1 Materiales de Construcción**

Los siguientes son los materiales que se deben utilizar en la fabricación del equipo que se empleará en el manejo de las soluciones de cianuro de sodio (Du Pont, 1990):

- Equipos de acero al carbono en los lugares en los que la velocidad de las soluciones no exceda el rango de 1.2 a 1.5 m/s. Si la velocidad es mayor, el acero al carbono se encuentra expuesto a un efecto de erosión-corrosión, por lo que se recomienda el uso del acero inoxidable 304.
- Tuberías de acero soldadas y no roscadas aún en el caso de velocidades bajas.
- Acero inoxidable 304 para todas las bombas, válvulas e instrumentos, etc.
- Empaquetaduras de asbesto blanco comprimido, con un aglutinante de relleno "Buna N" para altas temperaturas. Para temperatura ambiente, las empaquetaduras de goma roja son las adecuadas.

### **3.6.2 Tanque de Almacenamiento de la Solución**

Du Pont (1990) recomienda que los tanques de almacenamiento para soluciones sean de planchas de acero al carbono de 8 mm. Se recomienda que cuenten con aberturas en la parte superior para acomodar una tubería con orificio de ventilación de 15 a 30 cms., una línea de llenado y circulación de 8 a 10 cms., un indicador de nivel, una alarma de nivel alto de cianuro, equipo para adicionar soda cáustica y acceso para mantenimiento.

Las dimensiones del tanque dependerán del volumen de los embarques y de la concentración necesaria de la solución de cianuro de sodio. El tanque puede ser revestido con neopreno para evitar acumulaciones de contenido de hierro, aunque esto no es usual en minería.

Las alarmas de temperatura y las bobinas de calentamiento-enfriamiento podrían ser apropiadas para un tanque de mezcla si se produjesen grandes volúmenes de solución relativamente concentrada.

Si los tanques de almacenamiento y mezcla se encuentran dentro de un edificio, las aberturas del tanque deberán estar selladas y/o ventiladas hacia la parte exterior en un lugar seguro. Esto evitará la acumulación de niveles peligrosos de cianuro de hidrógeno dentro del establecimiento.

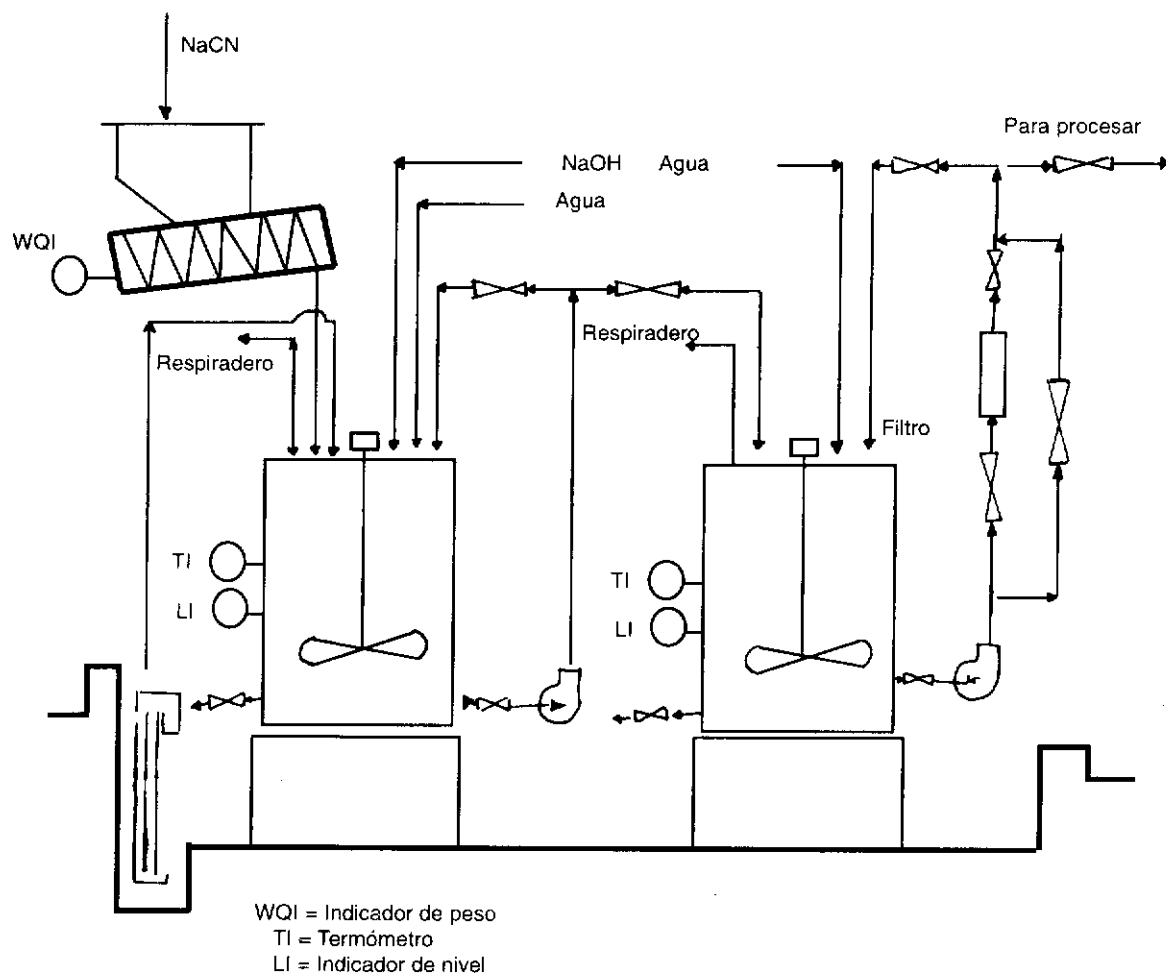
### **3.6.3 Agitadores, Bomba, Tubería y Mangueras**

Debido a las altas velocidades y a la posibilidad que se presente el fenómeno de cavitación, los agitadores deben construirse de acero inoxidable 304. El tamaño será determinado teniendo en consideración si los sólidos se mantendrán en movimiento en la parte inferior (polvos o gránulos) o si la solución se desplazará a través de las briquetas estacionarias. A este respecto las sugerencias de los vendedores son de suma utilidad.

Para el bombeo de soluciones de cianuro resulta adecuada una bomba centrífuga horizontal de acero inoxidable. El tanque y todas las válvulas de control, deberán estar en un área en curva de tal manera que cualquier filtración o derrame sea derivado a una poza de emergencia y devuelta al proceso. Tal como se menciona en la Sección 3.6.1 el acero al carbono es el material apropiado para las tuberías.

Las mangueras de los carros cisterna deben ser de caucho reforzado con alambre, las conexiones terminales deben ser parte integral de la manguera. La presión que deberá soportar la manguera será de 225 psi como mínimo, con una presión de explosión (incluyendo las conexiones terminales) de por lo menos dos veces la presión estimada. El sistema de circulación de tuberías, incluyendo el de las mangueras, deberá ser inspeccionado antes de cada uso con el propósito de protegerlo de cualquier falla o evitar un derrame de proporciones.

**Figura 3.1**  
**Diseño de un Sistema Típico para Soluciones de Cianuro.**



### 3.6.4 Control de Drenaje

La loza de la planta deberá estar inclinada hacia los pozos de recolección; los derrames allí depositados serán vueltos a bombear al proceso, de tal manera que se recuperen. El área de descarga deberá estar en curva y contar con un control de drenaje, con el fin de evitar que el derrame de la solución de cianuro drene hacia las aguas de uso público.

### 3.6.5 Filtros

La obtención de una solución clara no es siempre esencial desde el punto de vista de la mayoría de las aplicaciones de procesamiento de minerales. La filtración será beneficiosa en los lugares



en los que la instrumentación sea empleada para observar y controlar las dosificaciones al proceso. Con el propósito de obtener una solución clara, se deberán utilizar filtros del tipo cartucho en serie. Los cartuchos utilizados deberán ser considerados como Desechos Especiales.

### **3.6.6 Indicador de Niveles y Alarmas**

Du Pont (1990) recomienda el uso de indicadores de nivel de líquido del tipo manómetro, en vez de instrumentos de tipo flotador, ya que la lectura es más fácil y pueden ser instalados en el lugar más conveniente. Asimismo, se recomienda la instalación de un sistema de alarma de nivel alto de cianuro con el fin de evitar el rebose del tanque.

### **3.6.7 Indicadores de Temperatura, Aislamiento, Calentamiento y Enfriamiento**

Debido a que la solución de cianuro de sodio debe ser almacenada por encima del punto de cristalización, pero por debajo de los  $276^{\circ}\text{C}$ , punto en el que la descomposición se torna significativa, resulta indispensable contar en climas fríos con un sistema de control de temperatura. El aislamiento del tanque puede ser de fibra de vidrio con una lámina de aluminio de cubierta si el clima y la concentración de la solución lo justifica.

## **3.7 Instrumentos de Seguridad**

### **3.7.1 Control de pH**

Por lo general, el pH es medido en uno o más puntos de un circuito de cianuro. Los valores obtenidos son usados para ajustar automáticamente la adición de cal con el fin de mantener la alcalinidad protectora y lograr otros objetivos metalúrgicos. Un electrodo estándar de pH genera una señal en milivoltios que es correlacionada con el pH. En base a esta señal, un controlador regula una válvula de flujo de lechada de cal o de un alimentador de cal viva y la duración de la alimentación intermitente necesaria para mantener el pH dentro de un rango adecuado. Los valores de pH en el circuito se encuentran generalmente alrededor de 10.5, pero pueden ser modificadas de acuerdo al proceso.

Los operadores deberán verificar periódicamente el correcto funcionamiento del equipo, estableciendo la alcalinidad por una titulación con ácido oxálico, usando fenolftaleína como indicador.

Debido a la importancia del pH en el proceso y para la seguridad de la atmósfera del lugar de trabajo, resulta imprescindible que se haga un mantenimiento frecuente a los electrodos de los medidores de pH.

## **3.7.2 Sistemas Automáticos de Alarma para HCN**

Existen equipos para monitorear continuamente la atmósfera de las plantas de cianuración las cuales cuentan con una alarma si el nivel de HCN excede un valor predefinido. La alarma podría, por ejemplo, enviar señales auditivas y visuales, abrir rejillas, accionar ventiladores, aumentar su velocidad.

También se cuenta con equipos similares para gases tales como el dióxido de azufre o el cloro que pueden ser utilizados en los procesos de eliminación de cianuro.

## **3.7.3 Análisis Mediante el Tubo "Drager"**

El analizador de tubo Drager consiste en una bomba de volumen constante operada manualmente que succiona un volumen fijo de aire del ambiente a través de un tubo que contiene un absorbente para el contaminante en cuestión y un indicador que muestra la cantidad de absorbente que se ha consumido. La longitud de la sección decolorada, luego de aspirar un volumen fijo de aire a través del tubo, es una indicación de la cantidad de contaminante que se encontraba presente en el aire succionado.

Los analizadores tipo tubo "Drager" son portátiles y hacen posible un monitoreo de corto plazo. Son particularmente útiles para verificar la presencia de cianuro antes que ingrese el personal a un ambiente.



## CAPITULO 4.0 MEDICION DEL CIANURO

### 4.1 Introducción

La capacidad de medir con precisión la presencia y concentración de los compuestos de cianuro presentes en las aguas naturales o residuales es, sin lugar a dudas, requisito indispensable para un adecuado control ambiental. La medición de la concentración del cianuro puede resultar necesaria para diversos fines:

- Control de los procesos
- Evaluación y/o control del tratamiento de las aguas residuales
- Monitoreo del cumplimiento de los límites máximos permisibles, de descarga de efluentes líquidos
- Monitoreo ambiental (por ejemplo: determinación de la línea de base antes de la puesta en marcha de la planta o control y evaluación del impacto ambiental en las plantas existentes)
- Monitoreo de aguas subterráneas
- Otros (estudios de la calidad del agua, etc.)

El diseño de un programa de monitoreo depende del uso que se dé a la información recolectada. El monitoreo ambiental requerirá el empleo de técnicas que permitan detectar concentraciones particularmente bajas de cianuro, a diferencia del control del proceso, el cual requerirá pruebas rápidas mediante métodos apropiados para concentraciones mayores.

En este capítulo se presenta una revisión de las técnicas de muestreo y análisis para medir el cianuro, considerando la recolección de muestras, el análisis de laboratorio, el control de calidad, la evaluación de datos e informes. Todos estos aspectos específicos para el cianuro, son concordantes con los lineamientos generales del "Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua" del Ministerio de Energía y Minas del Perú, Sub Sector Minería, Dirección de Asuntos Ambientales.

### 4.2 Recolección de Muestras

El objetivo principal del muestreo consiste en tomar una muestra de agua fresca, residual o en solución en un volumen suficientemente pequeño para que pueda ser transportada convenientemente y represente con exactitud al material del cual ha sido extraído. Este objetivo implica que las concentraciones de los respectivos componentes serán las mismas en las muestras que en el agua o aguas residuales de las que se extrajo la muestra (APHA, 1989). También se asume que la composición de la muestra no cambiará significativamente antes de realizar las pruebas de laboratorio.

Los procedimientos de recolección de muestras resultan esenciales para tomar datos válidos. Si las muestras no son apropiadas y representativas, los procedimientos posteriores de análisis carecerán de valor.

Se han escrito numerosos trabajos acerca del tema de recolección de muestras (por ejemplo: Smith y otros, 1988; APHA, 1989; Keith, 1990); la presentación de los procedimientos al detalle escapa a los alcances de la presente guía.

En esta sección se revisarán los principales aspectos vinculados a la recolección de muestras de cianuro y los análisis respectivos, incluyendo la preservación, identificación y transporte de las muestras.

## 4.2.1 Recolección y Manipuleo de las Muestras

Es importante que el muestreo haya sido bien planificado, adecuadamente integrado con el trabajo de laboratorio y que su enfoque sea apropiado para los objetivos previstos.

De acuerdo al "Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua" citado, deberá considerarse prioritariamente los siguientes aspectos en relación al muestreo dentro de un programa de monitoreo ambiental:

- ❖ Localización del muestreo (Capítulo 2 del Protocolo)
- ❖ Tiempo y frecuencia del muestreo (Capítulo 3)
- ❖ Parámetros de análisis: conservación de las medidas, incluyendo tipo de almacenamiento y adiciones químicas (Capítulo 4)

A continuación se señalan los procedimientos y recomendaciones generales para la recolección de muestras de aguas residuales (relaves, rebose de relaves, agua recuperada, etc.), aguas superficiales (ríos, lagos) y aguas subterráneas para realizar análisis de cianuro.

Las **aguas residuales** con frecuencia contienen sustancias que interfieren con los análisis químicos. Los principales problemas se relacionan con la presencia del sulfato, agentes oxidantes y sólidos.

- El sulfato puede perjudicar la precisión en el análisis. Es posible eliminarlo añadiendo a la muestra un reactivo químico como el carbonato de plomo (véase Sección 4.2.2).
- Los agentes oxidantes pueden degradar el cianuro en el período comprendido entre la toma de la muestra y el análisis. Esta interferencia también puede eliminarse añadiendo preservantes químicos, específicamente un agente reductor (véase Sección 4.2.2).
- Los sólidos en suspensión generan errores en la determinación de los niveles de cianuro en las muestras. Por lo general, se recomienda que si la muestra contiene una elevada cantidad de sólidos del relave, se deje asentar dichos sólidos y no se los someta a análisis. En muchas minas, las aguas residuales son recicladas. Esta agua recuperada es la mejor muestra representativa del agua de la cancha de relaves; presenta por lo

general una baja cantidad de sólidos suspendidos. No obstante, si fuera necesario medir el cianuro total en una muestra entera, o en "base al total", los sólidos deberán ser incluidos en la muestra.

Algunos complejos de cianuro son insolubles y podrían estar presentes en los sólidos.

La medición del flujo también puede jugar un papel importante en la recolección de muestras representativas de aguas residuales y constituye un elemento esencial en el cálculo de la cantidad total de contaminante que se descarga al ambiente. En consecuencia, entre los instrumentos de muestreo deberá incluirse aparatos de medición de flujo debidamente instalados y calibrados.

Con frecuencia la recolección de muestras de **agua superficial** es necesaria para determinar la existencia de cianuro y de los parámetros relacionados con el ambiente receptor de una mina en operación. Debido a que los niveles de cianuro que van a ser medidos frecuentemente se encuentran próximos o por debajo del límite de detección, el proceso de muestreo deberá considerar lo siguiente:

- el uso de frascos de plástico nuevos y limpios, los cuales no deben haber sido contaminados con cianuro (es decir, que no hayan estado almacenados en el área de gases de cianuro o de compuestos de cianuro).
- limpieza extrema durante todos los procedimientos de tratamiento.
- la necesidad de contar con estaciones de control. Se sabe que el cianuro se presenta en la naturaleza, (Leduc y otros, 1982; Maynard y otros, 1986); sólo mediante la comparación de las estaciones de control puede establecerse a ciencia cierta la diferencia entre la presencia natural del cianuro y aquella proveniente de las actividades mineras.
- el almacenamiento y envío por separado de muestras tomadas del medio ambiente de aquellas muestras de aguas residuales u otras muestras que pudiesen provocar contaminación recíproca.
- control de calidad de las muestras (Véase 4.4.1)

La recolección de muestras de **agua subterránea** es necesaria para detectar la presencia de cianuro proveniente de la filtración de la cancha de relaves. La apropiada ubicación de los lugares de muestreo es de importancia capital. Cuando se extrae muestras de agua subterránea, los pozos deberán ser lavados con abundante agua durante un período suficiente de tiempo para garantizar que se haya recolectado muestras representativas.

## 4.2.2 Preservación

Una vez que se ha recolectado las muestras (o a medida que van siendo recolectadas) deberán preservarse, con el fin de evitar pérdidas de las especies de cianuro o cambios en las mismas.

Las pérdidas o cambios más comunes están relacionados con la volatilización, oxidación y fotodescomposición. La presencia de azufre reducido (sulfuro) también requiere un pretratamiento químico, puesto que interferirá en el análisis posterior.

En todas las referencias se recomienda la preservación de muestras de cianuro con hidróxido de potasio o sodio para mantener el pH por encima de 11,0, evitando así la volatilización del cianuro como HCN. Igualmente es recomendable el almacenamiento en un frasco ámbar oscuro con el fin de reducir al mínimo la fotodescomposición de los cianuros de hierro (Conn, 1981; ASTM, 1984; Kelada y otros, 1984; APHA, 1989).

Es preferible analizar las muestras dentro de las 24 horas siguiente a su recolección, aunque es aceptable hacerlo hasta 14 días después, dependiendo de lo que establezca la norma (APHA, 1989), siempre y cuando las concentraciones de sustancias que interfieren sean bajas y las muestras hayan sido adecuadamente preservadas. Las muestras deberán mantenerse a 4°C aproximadamente durante el embarque y el almacenamiento.

A continuación se presenta sucintamente las etapas de preservación requeridas en caso de que se detecte la presencia de sulfuro o agentes oxidantes en la muestra:

- ❖ La presencia de agentes oxidantes como sulfuro, peróxido de hidrógeno y cloro requiere la adición de agentes reductores como el ácido ascórbico, bisulfito de sodio o arsenito de sodio. Se prefiere el arsenito de sodio porque no altera el resultado de los análisis posteriores (ASL Ltd., 1991).
- ❖ Si se detectase presencia de sulfuro, podrá agregarse acetato de plomo, carbonato de plomo (APHA, 1989) o nitrato de bismuto (U.S. EPA, 1990), con el fin de preservar la muestra. Estos compuestos químicos precipitan el sulfuro como sulfuro de bismuto o plomo (véase Sección 4.3.1).

Una buena comunicación entre el personal que trabaja en el campo y el personal del laboratorio es vital para garantizar la integración del proceso de medición (esto es, recolección, preservación y análisis). Los compuestos empleados en la preservación deben ser de grado analítico y permanecer almacenados lejos de cualquier posible contaminación con cianuro. Estos productos químicos deberán ser añadidos en las cantidades correctas.

### 4.2.3 Etiquetado, Catalogación y Embarque de las Muestras

Una vez que las muestras han sido recolectadas y preservadas, deberán ser preparadas para su envío y/o entrega al laboratorio. A continuación se presentan los procedimientos generales sugeridos para este fin:

# Medición del Cianuro

- ❑ **Etiquetado de las muestras:** Debe utilizarse etiquetas para evitar errores en la identificación de las muestras. Las etiquetas deben incluir, por lo menos, la siguiente información: número de la muestra, nombre de quien la ha tomado, hora, fecha y lugar de recolección. Una etiqueta típica sería la siguiente:

Cliente: Minera Aurifera XXXX

**Identificación de la muestra: (Ubicación)**

Canal de relaves a 200 m de la descarga

**Hora y fecha:** 10:00 AM; 10 de julio de 1996

**Preservación:** NaOH

**Análizar por:** T-CN

**NOTAS:** El flujo era normal Sin lluvias

**Recolectada por:** ZZZZZZZZZZ

- ❑ **Catalogación de las muestras:** Se debe registrar toda la información referente al estudio de campo o procedimiento de muestreo en un diario, el cual como mínimo incluirá: razón del muestreo, localización del punto de muestreo, nombre y dirección de la compañía, hora y fecha, tipo de muestra, condiciones climáticas y toda actividad o circunstancia inusual en los alrededores del lugar del muestreo (siempre que se considere pertinente). Si la muestra es agua residual, identifique el proceso que generó la muestra y la etapa del proceso en que fue recolectada.
- ❑ **Hoja para solicitud de análisis de muestras** - Esta hoja para solicitud de análisis se adjuntará a las muestras cuando sean enviadas al laboratorio.
- ❑ **Entrega de muestras al laboratorio** - Se deberá entregar las muestras al laboratorio a la mayor brevedad, adjuntando una guía de remisión.
- ❑ **Empaquetado** - Con la finalidad de evitar la contaminación durante el embarque, se deberá empaquetar las muestras con altas concentraciones de cianuro, como los relaves, separadamente de las muestras con bajo nivel de cianuro, como las de aguas receptoras. Las cajas térmicas de plástico o de metal han demostrado ser los mejores recipientes para transportar las muestras de análisis. Al colocar los frascos en la caja, verifique que las tapas estén herméticamente cerradas, que los frascos se encuentren asegurados en posición vertical con el material de empaque y que se incluyan las etiquetas. Puesto que el contenido de cianuro es relativamente bajo, generalmente basta con identificar el embarque como "muestras de agua sin valor comercial".
- ❑ **Recepción y registro de las muestras** - En el laboratorio, el lote de muestras serán recepcionados inspeccionando su estado y sello, comparando la información que figura en las etiquetas con el registro. Luego se les asignará un código siendo ingresadas en



el registro diario del laboratorio. El almacenamiento se hará aproximadamente a 4°C en un gabinete o espacio de almacenamiento seguro hasta que sean asignados a un analista.

- ❑ Asignación de las muestras para análisis - esto generalmente lo realiza el supervisor del laboratorio. Una vez en el laboratorio, el cuidado y la vigilancia de la muestra son responsabilidad del supervisor o analista.

## 4.3 Procedimientos de Análisis

La variedad de los compuestos de cianuro es la principal causa de que se hayan desarrollado numerosos métodos de análisis. Estos métodos han sido discutidos en el Ecological Analysts (1979), Leduc y otros (1982), así como por y Maynard y otros (1986).

En toda discusión acerca de los procedimientos para medir el cianuro deberá definirse en primer término la terminología utilizada para describir los concentraciones de cianuro. La terminología utilizada en esta sección se definió en la Sección 2.2.1 y deberá ser bien entendida antes de leer la información acerca de los métodos de análisis. Las tres clasificaciones del cianuro que se estudian aquí están definidas por un método de análisis químico y son las que se requieren con mayor frecuencia para los monitoreos:

- ▶ Cianuro total
- ▶ Cianuro disociable en ácido débil
- ▶ Cianuro libre

Para tomar una decisión acerca del procedimiento más apropiado para analizar una muestra determinada, es importante que se comprenda cabalmente los objetivos generales del programa de medición.

En las siguientes descripciones de los métodos de análisis se incluye información acerca de las interferencias y los límites de detección (ver Sección 4.4.2).

### 4.3.1 Métodos para el Análisis de Cianuro Total (TCN)

En la determinación de cianuro total se mide el cianuro libre, los cianuros simples y los complejos metal-cianuro. El análisis de cianuro total generalmente se lleva a cabo empleando métodos manuales; sin embargo, también puede emplearse procedimientos automáticos.

## 4.3.1.1 Método Manual

Los dos protocolos de mayor aceptación son los descritos en ASTM (1984) y en ALPHA (1989). El proceso básico es común a ambos métodos y consiste en la destilación con reflujo de la muestra mediante calor, ácido (1:1 ácido sulfúrico), un catalizador de cloruro de magnesio y vacío. El instrumental de destilación sugerido es distinto en ambos protocolos, pero los procedimientos son los mismos.

En la Figura 4.1 se muestra el instrumental para el método ASTM. La destilación con reflujo libera el gas de cianuro de hidrógeno, que luego es adsorbido en una "trampa" que contiene hidróxido de sodio diluido. La solución resultante es analizada por cianuro de sodio mediante colorimetría o por titulación. Estos procedimientos han sido empleados con ligeras modificaciones durante los últimos 15 años. A través de ellos se puede cuantificar todos los cianuros complejos excepto los de cobalto, oro y platino.

Las interferencias más notorias que afectan a este procedimiento son las siguientes:

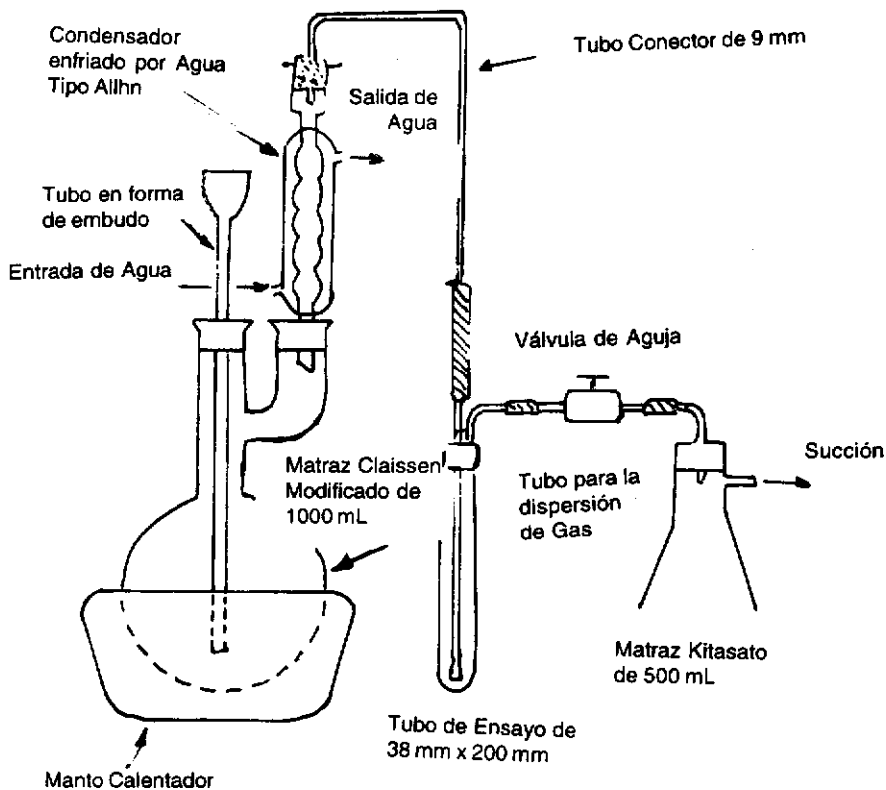
- ❑ El sulfuro (como  $H_2S$ ) puede destilar en la solución de absorción y afectar el color (ASTM, 1984). Esta interferencia puede eliminarse antes de la destilación mediante la precipitación con acetato de plomo o carbonato de plomo. (Sección 4.2.2). El cloruro de cadmio puede agregarse a la solución absorbente para precipitar todo sulfuro residual (Conn, 1981).
- ❑ Los agentes oxidantes como el cloro, peróxido de hidrógeno y el ozono son también un problema en el análisis de las aguas residuales tratadas puesto que su presencia reducirá los valores de cianuro debido a la oxidación de parte del cianuro presente en la muestra. Esta interferencia puede eliminarse agregando agentes reductores como el ácido ascórbico, arsenito de sodio o bisulfito sódico (Conn, 1981; ASTM, 1984; Kelada y otros, 1984; APHA, 1989). Dichos agentes reductores deberán ser agregados en el campo (véase Sección 4.2.2).
- ❑ El nitrito puede formar HCN al reaccionar con compuestos orgánicos durante la fase de destilación. El nitrato puede reducirse a nitrito y arrojar resultados incorrectos. Con el fin de evitar la interferencia del nitrito o del nitrato, deberá agregarse ácido sulfámico a la muestra antes de la destilación (APHA, 1989).
- ❑ El tiocianato, de estar presente, puede descomponerse durante el proceso de reflujo. Conn (1981) recomienda el uso de ácido hidrociorhídrico y cloruro de hidroxilamina como reactivos para el reflujo de ácido, lo cual evita la descomposición de los tiocianatos que pudieran estar presentes en las aguas residuales. El ácido sulfúrico y el cloruro de magnesio son reactivos citados por ASTM (1984) y APHA (1989). No obstante, en el caso de muestras que contienen niveles muy elevados de tiocianato, el método de ácido sulfúrico más cloruro de magnesio puede provocar una ligera descomposición

# Medición del Cianuro

del tiocianato, alterando en forma significativa aquellas muestras con bajos niveles de cianuro (ASTM, 1984). Esto tiene importantes consecuencias en las muestras tomadas en las proximidades de los asientos mineros.

En los métodos antes mencionados se recomienda una prueba colorimétrica para el análisis de muestras de baja concentración de cianuro. Los métodos colorimétricos utilizan generalmente la cloramina-T como oxidante, a lo que sigue la reacción König modificada para formar un pigmento de polimetina (Lambert y otros, 1975). Los reactivos colorimétricos recomendados varían de una publicación a la otra, sin que al parecer exista alguna ventaja concreta entre ellos en términos de la sensibilidad del análisis. Los métodos estándar utilizados en la actualidad (ASTM, 1984; APHA, 1989) emplean un reactivo de ácido barbitúrico y piridina. Sin embargo, la piridina es un solvente sumamente indeseado para la salud y la estética. El Gold Processor's Working Group (1982) describe la utilización de un método de ácido isonicotínico y ácido barbitúrico el cual no requiere necesidad de piridina.

**Figura 4.1**  
**Instrumental para la Destilación de Cianuro**



El límite normal de detección reportado utilizando un control punto final colorimétrico final es de 0.005 mg/L (véase Sección 4.4.2). Sin embargo, la concentración de cianuro en las muestras de aguas residuales pueden ser demasiado elevadas para que esto sea de utilidad. Cuando las concentraciones de cianuro sobrepasan los 10 mg/L, se recomienda una titulación con nitrato de plata como control final.

### 4.3.1.2 Método Automático

El método automático para el análisis del cianuro total fue ideado por Goulden y otros (1972) basándose en la destilación con películas delgadas. Se recurrió al uso de luz ultravioleta para acelerar la descomposición de los cianuros complejos, inclusive los complejos de cobalto y oro. Este método fué finalmente aprobado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE.UU. (Leduc y otros, 1982) y formó la base del procedimiento auto-analizador Technicon para el análisis del cianuro.

El procedimiento automático Technicon recientemente ha sido revisado por los organismos reguladores debido a un grave problema de interferencia que surgió a raíz de la descomposición mediante luz ultravioleta de los tiocianatos presentes en muchas muestras provenientes de operaciones mineras. Por tanto, un análisis realizado empleando el método automático mide realmente la cantidad total de cianuro y tiocianato presentes en la muestra. Puesto que se sabe que muchas aguas residuales, y especialmente las aguas residuales de muchas minas de oro, contienen tiocianato, dicha interferencia hace que el procedimiento automático no pueda utilizarse para el monitoreo ambiental del cianuro.

Se han efectuado mejoras en el procedimiento automático (ASL Ltd., 1991) reduciendo la interferencia de tiocianato entre 3% y 5% del valor de cianuro medido.

### 4.3.1.3 Método Semi-Automático

Una fórmula intermedia para reducir la descomposición del tiocianato e incorporar algún grado de automatización ha sido presentada (y comercializada) por Lachat Instruments (1990).

El sistema Lachat emplea un conjunto de tubos de destilación. La muestra se prepara en un tubo, el cual es introducida en un tubo colector que contiene una membrana hidrofóbica. Los tubos sellados son calentados en un bloque de calentamiento a más de 100°C, los vapores de la muestra pasan a través de la membrana, condensándose para ser recolectados sobre ésta. El destilado recolectado luego podrá ser analizado manualmente o mediante un auto-analizador.

Lachat informa que, utilizando este método, la interferencia de tiocianato para un rango de concentración de 0,025 a 2,5 ppm SCN era de 2%.

## 4.3.2 Cianuro Disociable con Acido Débil

Tal como se presenta en la Sección 2.2.1, los cianuros pueden clasificarse como “libres”, “simples” o “complejos”. Desde el punto de vista del tratamiento de residuos y la evaluación ambiental, resulta conveniente clasificar los cianuros de acuerdo a su capacidad de disociación y degradación. En términos analíticos, los cianuros que se disocian fácilmente son denominados “disociables con ácido débil”, en esta clasificación se incluye al cianuro libre, cianuro simple y algunos cianuros complejos. Estos compuestos de cianuro forman fácilmente HCN cuando reaccionan con un ácido débil.

El análisis de este grupo de cianuros fue ideado al realizar pruebas para identificar el “cianuro dócil a la clorinación” (ASTM, 1985; APHA, 1989). El procedimiento se basó en el principio de que los cianuros complejos, principalmente los cianuros de hierro, no son destruidos por la clorinación. La prueba demostró ser útil en el diseño de plantas de clorinación para la destrucción del cianuro, pero su aplicación para el análisis del cianuro disociable con ácido débil está limitado por la falta de precisión (Ecological Analyst Inc., 1979; Leduc y otros, 1982).

El método del ácido pícrico es otra forma de medir la facilidad de disociación del cianuro. Aunque no es muy utilizado por no contar con una fase de separación y por tanto es proclive a presentar problemas de interferencia, este procedimiento ha sido exitosamente empleado en las plantas metalúrgicas para monitorear rutinariamente los procesos de cianuración o el tratamiento de las aguas residuales. Aunque el método del ácido pícrico probablemente no mide con precisión el cianuro disociable con ácido débil, puede evaluar eficazmente los cambios de concentración.

La manera más lógica para analizar los cianuros fácilmente disociables requiere la modificación del método de análisis del cianuro total, disminuyendo la fuerza del ácido en la fase de reflujo y añadiendo reactivos o tomando otras medidas para inhibir la descomposición de cianuros complejos. En el método automático modificado se requiere la irradiación ultravioleta para disociar los cianuros complejos. Sin embargo, sin la irradiación ultravioleta, sólo los cianuros simples podrán ser determinados (Goulden y otros, 1972).

La modificación del método manual de cianuro total para medir el cianuro disociable con ácido débil implica llevar a cabo la fase de reflujo a un pH de 4,5 y agregar acetato de zinc para evitar la descomposición del cianuro de hierro (ASTM, 1984; APHA, 1989). Conn (1981) informó que con este procedimiento el cianuro era recuperado completamente de los complejos de zinc y níquel, en un 70% de los complejos de cobre, en un 30% de los complejos de cadmio, en un 2% de los complejos de ferrocianuro y en un 0% de los complejos de ferricianuro y cobalto.

El límite de detección de cianuro disociable en ácido débil es de 0,005 mg/L, el cual es el mismo en caso del cianuro total.

## 4.3.3 Cianuro Libre

En los análisis de cianuro libre, el objetivo consiste en medir sólo el HCN y el  $CN^-$  presentes en la muestra al momento del análisis. Evidentemente, algunos cianuros complejos débiles serán medidos también debido a su capacidad de disociación.

Algunos investigadores han efectuado análisis colorimétricos directamente sobre la muestra (sin destilar). No obstante, este procedimiento es vulnerable a serias interferencias, especialmente del tiocianato (Kelada y otros, 1976).

Ricotta (1975) describe un método de difusión del cianuro libre. Este método emplea una célula micro-difusora la cual contiene dos cámaras, una para la muestra y otra para la solución absorbente. La determinación del cianuro libre en agua por micro-difusión se ha convertido en un procedimiento ASTM (ASTM, 1985). La cámara de la muestra es fijada a un pH de 6 y se deja reposar durante 4 horas. El HCN se difunde en una solución de hidróxido de sodio, que luego es analizado colorimétricamente empleando ácido barbitúrico y piridina. El límite de detección para este método es de 0,010 mg/L.

Los métodos de difusión de los cianuros libres habitualmente no son llevados a cabo debido a la dificultad para diferenciar el cianuro realmente "libre" del constituido por la disociación de cianuros complejos.

Leduc y otros (1982) y Maynard y otros (1986) han revisado una variedad de métodos instrumentales para medir el cianuro libre; un reciente informe de Rosentreter and Skogerboe (1991) se demostró que una reacción altamente selectiva entre la plata metálica y el cianuro podía separar el cianuro libre. Estos métodos se encuentran aún en etapa de investigación.

## 4.3.4 Especies de Cianuro

Los métodos de análisis descritos en las Secciones 4.3.1 a 4.3.3 constan de una fase de preparación/separación (destilado del ácido) y una fase de determinación (colorimetría o titulación). La diferenciación de los diversos compuestos (esto es, totales vs. disociables con ácido débil) se logra variando las condiciones de destilación. Estos métodos simplemente dividen los diversos compuestos de cianuro en clasificaciones de uso y aceptación general en vez de identificar complejos de cianuro específicos.

Rosentreter and Skogerboe (1991) describen un nuevo método que emplea una reacción altamente selectiva de cianuro con plata, combinada con un sistema de detección por absorción

atómica. Al incorporar las técnicas de oxidación selectiva, equilibrios cinéticos y fotodisociación, estos investigadores pudieron dividir los tipos de cianuro en cuatro categorías. Sin embargo, el método descrito no identificará tipos o complejos individuales de cianuro.

Los métodos cromatográficos son los más apropiados para identificar los compuestos individuales de cianuro. Las limitaciones, especialmente en lo que respecta a sensibilidad, de los métodos cromatográficos son tratadas por Maynard y otros (1986).

Puesto que no existen métodos confiables para determinar presencia de los diversos compuestos de cianuro, sólo es posible medir y clasificarlos recurriendo a categorías, tales como: total, disociable con ácido débil, libre, etc. Los análisis para medir otros constituyentes de la muestra, como los metales disueltos, tiocianato y amoníaco, pueden permitir una determinación aproximada del cianuro presente, como se discute a continuación.

#### 4.3.5 Otros Parámetros

El cianuro rara vez es analizado individualmente, se puede obtener información valiosa sobre los compuestos de cianuro mediante el análisis de las concentraciones de otros compuestos.

Las concentraciones de metales, especialmente zinc, níquel, cobre y hierro disueltos, pueden ser de utilidad, ya que los complejos de cianuro están formados por estos metales. El hierro férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) muestra muy baja solubilidad en el agua a un pH neutro. No obstante, si el hierro férrico está formando complejos con cianuro, los valores de hierro disuelto reportados por el análisis serán considerablemente mayores que los límites aceptados de solubilidad atribuibles a las formas no complejas de hierro férrico. Es así que una elevada concentración de hierro disuelto, junto a una alta concentración de cianuro total y una relativamente baja concentración de cianuro disociable en ácido débil, ofrece una buena indicación de la presencia de un complejo de cianuro de hierro. Sin embargo, deberá tenerse cuidado al interpretar los resultados obtenidos a partir de los datos del metal disuelto, puesto que el hierro (y otros metales) también pueden estar presentes en la solución como complejos orgánicos, coloides estables o en su forma reducida ( $\text{Fe}^{+2}$ ).

Los parámetros más útiles a examinar son:

- Pruebas físicas: pH, conductividad, sólidos en suspensión. Estos son indicadores de contaminación en el cuerpo receptor y son útiles para evaluar el tratamiento de las aguas residuales.
- Metales: hierro, cobre, níquel, cadmio, cinc, cromo, arsénico y otros, dependiendo de la operación. Como se indicó anteriormente, muchos metales forman complejos con el cianuro y pueden indicar la presencia de residuos mineros en el cuerpo receptor.

- Tiocianato, cianato, amonio: estos compuestos pueden formarse en el tratamiento de aguas residuales con contenido de cianuro y pueden por tanto servir como indicadores útiles.

### 4.3.6 Seguridad

El manipuleo de las soluciones que contienen cianuro debe ser efectuado con el mayor cuidado. Todo manipuleo deberá hacerse en una campana de ventilación y en un área bien ventilada, vistiendo un mandil de laboratorio, guantes de látex sin talco y gafas protectoras. También deberá usarse una máscara protectora cuando se trabaja con el instrumental manual de destilación.

Se cuenta con varios buenos manuales de seguridad para laboratorios (por ej.: Sax and Lewis, 1986; Dux and Stalzer, 1988; Stricoff and Walters, 1990). Sería aconsejable adquirir uno o más de estos manuales para que sean leídos por el personal del laboratorio.

## 4.4 Evaluación de los Resultados

En las dos secciones anteriores se trató el muestreo y la medición de cianuro. La información obtenida a partir de muestreos y programas de análisis puede ser voluminosa, debiendo ser debidamente presentada, evaluada y entendida antes de ser incorporada a cualquier proceso de toma de decisiones.

Todos aquellos que participen en la generación, utilización o revisión de dichos datos deberán entender con claridad las limitaciones de las mediciones, habida cuenta que toda la información tiene un cierto rango de precisión y exactitud.

En esta sección referida a la evaluación de datos, se trata sobre la garantía de la calidad durante la recolección de muestras y los análisis de laboratorio con el fin de conseguir la mejor información; sobre los límites de detección al interpretar los resultados; y los efectos de la variabilidad analítica sobre la precisión y exactitud de los análisis de cianuro.

### 4.4.1 Garantía de calidad (QA) y Control de Calidad (QC)

El Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua del Ministerio de Energía y Minas del Perú, define los términos de garantía de calidad (QA) y Control de Calidad (QC) como procedimientos y análisis aplicados para garantizar la buena calidad de los datos monitoreados.

Durante los años 70 se estableció en los Estados Unidos de Norte América un laboratorio nacional de QA que está bajo el control de la Agencia de Protección del medio ambiente de los EE.UU. (EPA).



# Medición del Cianuro

En 1983, EPA publicó el "Manual de Monitoreo Analítico de Calidad de Agua y Aguas Residuales" (Kirchmer y otros, 1983), el cual ha sido revisado varias veces. Más recientemente se han publicado numerosas revisiones que se centran en la garantía de la calidad, incluyendo las de Youden y Steiner (1975), Amore (1979), Glaser y otros (1981) y Taylor (1983, 1985a, 1985b).

En el Perú no existe un manual de este tipo, pero en el Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua (sección 4.4) se establecen normas generales a seguir en cuanto a la garantía de calidad. Igualmente se establecen los procedimientos para las muestras de Control de Calidad (QC) (blancos, duplicación y repetición de muestras, etc.) adaptados del Environment Canadá (1983).

La Garantía de Calidad incluye el análisis de las muestras de control de calidad con el fin de determinar la precisión y exactitud del método empleado para la muestra en investigación. La precisión y la exactitud se definen de la siguiente manera:

- ❖ **Precisión** es el grado de concordancia de las mediciones repetidas, generalmente expresadas en términos de la dispersión de los resultados de la prueba alrededor del promedio de todas las determinaciones (es decir, desviación estándar o intervalo de confianza). La mejor forma de determinar la precisión de un análisis consiste en efectuar mediciones repetidas sobre una muestra homogénea y luego calcular la desviación estándar. La precisión también puede determinarse a partir de una serie de pares de mediciones duplicadas. El **Coefficiente de Variación (CV)** es otra forma de expresar la precisión y se calcula de la siguiente forma:

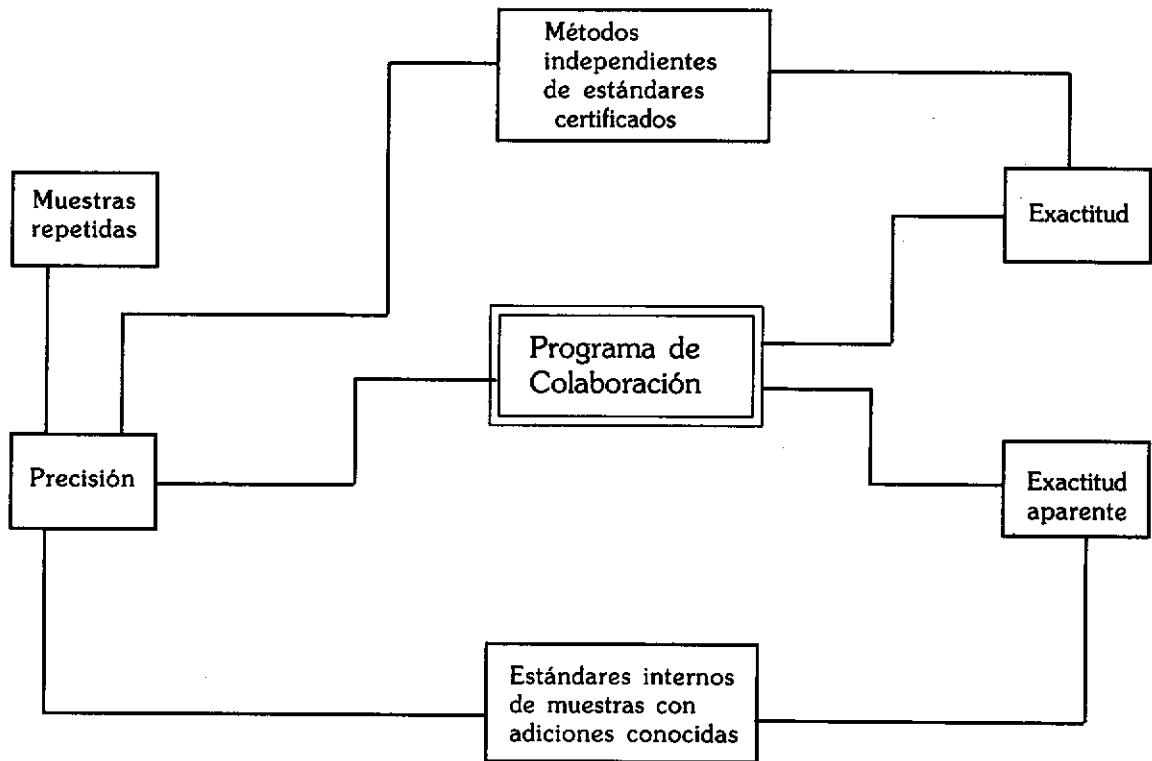
$$CV = \frac{\text{desviación estándar de } n \text{ determinaciones} \times 100}{\text{promedio de } n \text{ determinaciones}}$$

- ❖ **Exactitud** esta referida a la concordancia entre la cantidad de un componente medido por el análisis y la cantidad realmente presente. La exactitud se determina mejor mediante un **estándar certificado** con una concentración conocida del elemento.

La diferencia entre la concentración detectada y el valor certificado se expresa como el **error porcentual relativo**. Otro método para verificar la exactitud consiste en añadir una cantidad conocida de la sustancia que está siendo medida a una muestra o a un blanco y determinar el porcentaje de incremento. Esto determina la **exactitud aparente**.

Las relaciones entre los procedimientos de análisis para garantizar la calidad se aprecian en la Figura 4.2.

**Figura 4.2**  
**Medición de la Precisión y Exactitud de los Análisis**



Referencia: Amore (1979)

Además de definir la precisión y exactitud, un protocolo de QA también deberá tener en cuenta la contaminación, tanto en el campo como en el laboratorio y otros problemas que puedan estar relacionados con la recolección de muestras.

Las consideraciones específicas de QA para medir el cianuro se tratan con mayor detalle en los siguientes párrafos.

**Consideraciones para la recolección de muestras** - Los protocolos de garantía de calidad se emplean durante el muestreo con el fin de reflejar y monitorear las condiciones de la recolección, manejo y transporte de las muestras. El enfoque recomendado de Q.A. de campo para un programa de medición de cianuro implica el uso de blancos de viaje, blancos de campo, duplicados de campo y, en algunos casos, adiciones conocidas (Sección 4.4, Protocolo....).

Los blancos de campo son especialmente importantes en los programas que incluyen la evaluación de un ambiente receptor donde se prevé valores de cianuro bajos o no detectables. Los blancos

# Medición del Cianuro

de campo son alícuotas de agua libre de materia orgánica y/o metales que son manipulados en el campo de la misma forma que las muestras recolectadas. Son analizados con el fin de detectar cualquier contaminación proveniente del equipo de muestreo o de otras fuentes.

**Consideraciones para el análisis de laboratorio** - Las muestras de control de calidad se utilizan en el laboratorio para definir la precisión y exactitud. Las muestras de Garantía de Calidad pueden ser remitidas a analistas como muestras conocidas o como muestras ciegas. Los datos tienen mayor utilidad si se remiten ciegos, puesto que los valores buscados no son conocidos al momento del análisis. Las muestras de Garantía Calidad comúnmente empleadas son blancos de método, duplicados o réplicas, adiciones conocidas y materiales de referencia.

Los blancos de método resultan particularmente importantes al llevar a cabo análisis de concentraciones bajas. Si las muestras ambientales contienen cianuro próximo al límite de detección, deberá verificarse los resultados de los análisis, demostrando que se efectuó un adecuado monitoreo de la contaminación durante el muestreo (mediante blancos de campo) y el análisis (mediante blancos de método).

El análisis de adiciones conocidas resulta particularmente importante para el análisis de aguas residuales que crean problemas de interferencia. Por ejemplo, si se sabe que determinada agua residual contiene oxidantes residuales y se agrega un agente reductor (ejemplo: arsenito de sodio) para evitar dicha interferencia, deberá añadirse una mezcla que contenga cianuro sódico y/o cianuro férrico para confirmar la eficacia de la medida correctiva. Si la adición no es cuantificada adecuadamente (vale decir, se logra una recuperación inferior al 80%), puede decirse que aún subsisten las interferencias.

Una de las decisiones que debe tomarse al establecer un programa de Garantía de Calidad del laboratorio consiste en cuándo utilizar los estándares de cianuro complejo como el ferri-cianuro de potasio  $[(K_3Fe(CN)_6)]$  o cuándo utilizar los estándares de cianuro simple como el cianuro de potasio (KCN). Esta decisión dependerá del tipo de análisis que está realice, esto es: Cianuro Total, Cianuro Disociable con Acido Débil o Cianuro Libre. Se recomienda el uso de ferri-cianuro de potasio para los análisis de cianuro total debido a que se trata de un estándar primario y debe ser completamente recuperado en el análisis. Aunque el cianuro de potasio se emplee generalmente como una adición conocida en el procedimiento de cianuro disociable con ácido débil, el ferricianuro deberá utilizarse para garantizar que los cianuros complejos no se descompongan bajo condiciones de disociación con ácido débil.

Los materiales de referencia y los estándares de cianuro pueden ser obtenidos de diversos proveedores independientes, debiendo emplearse rutinariamente en los programas de Q.A. Environmental Resource Associates, Arvada, Colorado, es una fuente de materiales de referencia.

## 4.4.2 Límites de Detección y Cuantificación

La revisión de los procedimientos estándar para los análisis de cianuro que se presentan en la Sección 4.3 incluyeron una discusión sobre los límites de detección citados en los protocolos del método. Resulta importante que el tema de detección analítica sea debidamente entendido al revisar los resultados de un programa de pruebas. A continuación se explica más detenidamente los conceptos involucrados en la definición de los límites de detección.

En 1983, la Sociedad Química de Norte Americana estableció una clara distinción entre la detección y cuantificación de un elemento (Keith y otros, 1983). El límite de detección (LDD) se definió como la concentración equivalente a tres veces la desviación estándar de la señal de un instrumento. El límite de cuantificación (LDC) se definió como 10 veces la desviación estándar de la señal.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA o EPA) evaluó estas definiciones y concluyó que la señal brindaba una base para calcular solo la sensibilidad del instrumento. En consecuencia, la EPA emitió protocolos revisados en los que se requería que los límites de detección se definieran como "límites de detección del método" o LDM por sus siglas, según los cálculos de una serie de adiciones conocidas del elemento en el agua (U.S. EPA, 1985). Sin embargo, al desarrollar límites para el agua potable, la EPA descubrió que los LDM no podían utilizarse como base para los niveles cuantitativos máximos de contaminante: "La especificación de dicha concentración está limitada por el hecho de que los LDM son variables afectadas por el rendimiento de un determinado sistema de medición. Los LDM no son necesariamente reproducibles fuera del tiempo estipulado en un determinado laboratorio, aun cuando se emplee los mismos procedimientos de análisis e instrumentos" (CMA, 1990). En otras palabras, no pudo lograrse consistentemente una cuantificación confiable en los LDM.

Al darse cuenta de que la regulación en los niveles de LDM no era posible debido a la variabilidad analítica alrededor de estos valores, la EPA introdujo el término "límite de cuantificación práctica" (LCP), definido como: "El nivel más bajo que puede alcanzarse confiablemente dentro de los límites especificados de precisión y exactitud durante las condiciones rutinarias de operaciones en el laboratorio". El LCP por tanto es el nivel más bajo logrado por buenos laboratorios dentro de los límites especificados durante las condiciones rutinarias de operación en el laboratorio.

Puesto que los LDM representan el nivel más bajo logrado bajo condiciones ideales de laboratorio y el LCP representa el nivel más bajo logrado bajo condiciones prácticas y rutinarias de laboratorio, se espera que surjan diferencias entre los dos límites (EPA, 1985). La EPA estableció el LCP como un valor donde el 80% de los laboratorios están dentro del 40% del valor real. Por ejemplo, al establecer los límites de materias orgánicas volátiles en el agua potable, la EPA optó para concentraciones (LCP) de 5 a 10 veces los LDM individuales (CMA, 1990).

En la actualidad la EPA está reevaluando su posición con respecto al LCP (Winters, 1991), principalmente debido a que el LCP es difícil de calcular. Aunque se requiere un estándar para un límite de cuantificación, el LCP probablemente no sea la forma ideal de expresarlo.

En resumen, tanto la Sociedad Química Americana como la EPA reconocen oficialmente que existen diferencias entre el nivel de detección y el nivel de cuantificación, y que puede establecerse la presencia de un parámetro entre ambos niveles pero sin que pueda cuantificarse confiablemente.

No se ha efectuado una determinación adecuada de LDM y LCP (o LDD y LDC) para analizar el cianuro. ASL Ltd. (1991) ha descubierto que puede llegarse a un límite de detección absoluto de 1 mg/L (o 0.001 mg/L), pero el límite de detección que es reportado cotidianamente, el cual para sus fines prácticos está muy cercano al "límite de cuantificación práctica", es de 0.005 mg/L.

#### 4.4.3 Variabilidad Analítica

Al interpretar los datos de análisis, es importante entender que cada resultado no es un valor preciso sino que está relacionado con un rango probable de valores, el cual a su vez está influenciado por la variabilidad de un procedimiento analítico. Esta variabilidad analítica es de interés para el gobierno y la industria, por lo que un programa de garantía de la calidad debidamente implementado debería tratar el tema en detalle.

La variabilidad analítica fue revisada por Maynard (1990). A continuación se explican brevemente los factores que participan en la evaluación de la variabilidad.

- **Precisión entre laboratorios** es la precisión total entre laboratorios de un análisis de acuerdo a los resultados obtenidos por estudios entre laboratorios. En otras palabras, es una medida de la capacidad de distintos laboratorios para auditarse entre sí, la forma más adecuada de expresión es como un coeficiente de variación (CV). El objetivo real de las pruebas entre laboratorios consiste en determinar el grado de tolerancia que puede permitirse en la variabilidad de los laboratorios. A esto también se conoce como reproducibilidad.
- **La precisión en el laboratorio** define la capacidad de un laboratorio de examinarse a sí mismo. También se expresa como CV y debería ser mejor que la variabilidad total. También se conoce como repetibilidad.

En el Cuadro 4.1 se presenta un ejemplo de precisión dentro del laboratorio (ASL Ltd., 1991). Estos datos fueron generados mediante análisis llevados a cabo durante dos semanas, de aguas con adiciones conocidas de cianuro de hierro a concentraciones constantes de 0,010 y 0,050 mg/L.

### Cuadro 4.1

## Variabilidad dentro del laboratorio para el análisis de cianuro

	Muestra de 0,010 mg/L	Muestra de 0,050 mg/L
<b>n</b>	20	15
<b>resultado promedio</b>	0,0089	0,0460
<b>C.V.</b>	7,5%	10,4%

n = número de determinaciones (en una sola semana)

C.V. = coeficiente de variación (desviación estándar expresada en porcentaje).

En el Cuadro 4.2 se presenta un ejemplo de precisión entre laboratorios. Este estudio fue realizado por el Ministerio del Medio Ambiente de Ontario, (Canadá) (Ontario MOE, 1990) e incluyó la elaboración de tres muestras sintéticas, que fueron remitidas a 33 laboratorios en todo Canadá.

### Cuadro 4.2

## Variabilidad entre laboratorios para el análisis de cianuro

Valor	0,030 mg/L	0,033 mg/L	0,100 mg/L
<b>n</b>	33	33	33
<b>promedio</b>	0,033	0,035	0,095
<b>C.V.</b>	63,2%	61,2%	29,5%

n = número de laboratorios

C.V. = coeficiente de variación

De estos ejemplos se concluye que la variabilidad entre laboratorios es bastante mayor que la variabilidad dentro del propio laboratorio.

## 4.5 Selección de Laboratorios

Los aspectos determinantes para la selección de un laboratorio están indicados en la sección 5.1 del Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua y son los siguientes:

- Contar con infraestructura y equipamiento adecuados e independientes de los análisis tradicionales o rutinarios.

- ❑ Emplear procedimientos estandar
- ❑ Conducir procedimientos de Garantía de Calidad y Control de Calidad
- ❑ Proporcionar un servicio rápido y regular.

Dada la importancia de los resultados a obtener, la selección del laboratorio en el que se llevarán a cabo los análisis de cianuro y otros análisis ambientales es una decisión importante. De ser requerido, el equipo necesario podrá ser instalado en el lugar de trabajo, los análisis de cianuro pueden ser efectuados por personal capacitado y calificado; de lo contrario se deberá emplear un laboratorio comercial. En esta sección se presenta un estudio de los requisitos para un análisis en el lugar de trabajo, así como de los factores a tener en consideración para la contratación de un laboratorio comercial.

## 4.5.1 Análisis en las Instalaciones de la Mina

La principal ventaja de realizar los análisis de cianuro en el propio lugar de trabajo es la rápida obtención de resultados sin demoras ni problemas de transporte. Esto puede ser particularmente ventajoso en aquellos casos en que la mina se encuentre ubicada en un lugar remoto y/o se requieran resultados diarios.

Para obtener resultados confiables de alta calidad, un laboratorio que funcione en el propio lugar de trabajo debe seguir todas las buenas prácticas de laboratorio. Para esto se requiere un analista ambiental calificado, un espacio limpio de laboratorio separado del laboratorio de preparación de muestras, equipo de laboratorio confiable dedicado al análisis de cianuro y reactivos de alta calidad. Como alternativa al procedimiento de destilación manual, puede considerarse el sistema Lachat semi-automático (véase Sección 4.3.1) debido a su relativa simplicidad y a que ocupa menos espacio que la configuración convencional de instrumentos de vidrio.

Puede emplearse un laboratorio externo conjuntamente con un laboratorio en la propia instalación, analizando en la planta todas las muestras de monitoreo diario, y enviando al laboratorio externo las muestras ambientales que requieren bajos límites de detección así como las muestras de verificación y confirmación.

## 4.5.2 Selección de un Laboratorio Comercial

Para la selección de un laboratorio comercial que cumpla en forma total o parcial con los requerimientos para el análisis de cianuro dentro del marco de un programa de monitoreo, deberán cumplirse las siguientes condiciones:

# Medición del Cianuro

**Calidad de los datos obtenidos** - El laboratorio deberá contar con un Protocolo de Garantía de Calidad, el cual podrá ser revisado por el cliente y/o los respectivos organismos reguladores, con el fin de brindar garantías.

**Servicios ofrecidos** - Servicios como el suministro de recipientes para las muestras y ayuda en los muestreos.

**Tiempo de entrega de resultados** - Es esencial, sin que ello comprometa la calidad de los datos obtenidos. Un lapso de 10 días laborales es la norma aceptada en la mayoría de laboratorios comerciales.

**Certificación y aceptación reglamentaria** - Este aspecto actualmente se está regulando en el Perú.

**Costo** - Los costos cobrados por análisis deberán ser competitivos con los costos de otros laboratorios comerciales.

Cuando se trabaja con un laboratorio por contrato, deberá ser posible comunicarse con el personal del laboratorio en todo momento. Es importante discutir, especialmente al inicio del proyecto, los siguientes aspectos (como mínimo):

- ❖ características y tipo de muestra
- ❖ parámetros a ser analizados
- ❖ metodología a ser empleada
- ❖ requerimientos de límite de detección
- ❖ tratamiento previo de las muestras
- ❖ interferencias
- ❖ informes

## 4.6 Resumen de las Recomendaciones

La Tabla 4.3 resume las consideraciones y recomendaciones presentadas a lo largo de este capítulo. Se puede obtener información adicional en la lista de referencias bibliográficas correspondiente.



## Cuadro 4.3 Resumen de las consideraciones y recomendaciones para las mediciones de cianuro

### Recolección de Muestras

#### Tema

#### Consideración/Recomendación

Planeamiento

- Objetivos

Lograr una clara comprensión de los objetivos del programa.

- Coordinación con el laboratorio

Énfasis en una comunicación fluida

Aguas residuales

- Interferencias

Arsenito de sodio si hay presencia de oxidantes  
Precipitación de sulfuro, si es necesario.

- Sólidos

Retirar los sólidos en suspensión de ser posible

Aguas

- Monitoreo de la contaminación

Mantener limpieza - embarcar separadamente de las aguas residuales.

- Puntos de monitoreo

Diferenciar entre niveles "naturales" de cianuro y contaminación.

Preservantes

pH a 12.0 (generalmente); véase "Aguas residuales" líneas arriba; conservar en frío.

QA/QC

Revisar las referencias citadas en la Sección 4.4.1.

- Blancos de campo

Importante al confirmar detecciones (ppb) de bajo nivel

- Otros

Duplicados de campo y mezclas.

Cadena de supervisión

Optimizar el control y seguimiento de las muestras.

## Cuadro 4.3 (Continuación)

### Análisis de Muestras

#### Tema

#### Recomendación/Consideración

Planeamiento

- Objetivos
- Coordinación con parte operativa

Lograr una clara comprensión de los objetivos del programa.

Enfasis en una comunicación fluida.

Cianuro total

- Método manual
- Método semiautomático
- Método automático

APHA (1989) es el método de mayor aceptación. Se recomienda el método de hidroxilamina si el tiocianato es elevado (<5 mg/L)

Garantizar el correcto uso de preservantes y compuestos químicos para contrarrestar los sulfuros, oxidantes, nitratos/nitritos.

Evitar el uso de piridina, en la medida de lo posible

Puede emplearse si la interferencia de tiocianato no es significativa.

No se recomienda en la actualidad.

"Disociable con ácido débil"

Se recomienda el método disociable con ácido débil que se examinó en APHA (1989)

La automatización total o parcial requiere ensayos en paralelo a diferencia del método manual.

Cianuro "libre"

No es recomendable salvo que sea necesario evaluar los "tipos" de cianuro.

Otros parámetros

Se requiere algunos otros análisis además del cianuro; e.g. metales, SCN, CNO.

QA/QC

Revisar las referencias citadas en la Sección 4.4.4.

- Blancos de método
- Adiciones conocidas
- Duplicados
- Material referencia

Para comprobar los resultados (ppb) de bajo nivel.

Para verificar el correcto manejo de los efectos de matriz.

Para comprobar la precisión.

Para comprobar la exactitud.

## Cuadro 4.3

Compendio de las consideraciones y recomendaciones para las mediciones de cianuro

### Evaluación de Resultados

#### Tema

- Límites de detección

#### Consideración/Recomendación

Entender la diferencia entre el límite de detección y el límite de cuantificación.

- Variabilidad analítica

Comprender que cada resultado está relacionado con un rango de precisión y exactitud el cual es una matriz que depende de las concentraciones específicas.

### Selección del Laboratorio

#### Tema

- En las instalaciones de la Mina

#### Consideración/Recomendación

Recomendable especialmente cuando el transporte o la frecuencia impide contratar laboratorios externos Se recomienda instalaciones exclusivas.

- Laboratorio comercial

Varias consideraciones al seleccionar un laboratorio.

## CAPITULO 5.0 NORMAS Y MONITOREO

### 5.1 Introducción

En materia ambiental, el Perú cuenta tanto con una legislación de carácter general, como con normas referidas específicamente al sector minero metalúrgico; en el presente capítulo se pasa revista a ambas.

Es pertinente acotar que desde 1992, se viene dando en nuestro país un proceso de desarrollo y perfeccionamiento permanentes de leyes, reglamentos y demás dispositivos legales vigentes, con el fin de que sean coherentes, consistentes y aplicables.

### 5.2 Normas

En el Perú el dispositivo legal de mayor importancia vinculada a la problemática ambiental del sector minero metalúrgico, es el **Decreto Legislativo No. 014-92-EM** o **Texto Unico Ordenado de la Ley General de Minería**. Esta norma se inscribe dentro del contexto de la Ley General de Minería (Decreto Legislativo No. 109), la Ley de Promoción de Inversiones en el Sector Minero (Decreto Legislativo, No. 708) y el Código del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Decreto Legislativo No. 613).

Los aspectos relacionados del Decreto Legislativo No. 014-92-EM o Texto Unico Ordenado de la Ley General de Minería al medio ambiente, son tratados específicamente en el Título XV. En este título, (artículo 221) se indica como una condición necesaria para la aprobación de actividades de beneficio y explotación la realización de un estudio de impacto ambiental. Igualmente se precisa (artículo 222) que para solicitar licencia de la autoridad competente el proyecto de construcción de las áreas o depósitos de desechos mineros y/o metalúrgicos deberán adoptarse las previsiones necesarias para evitar la contaminación de las aguas en particular y del medio ambiente en general.

El artículo 223 del mismo título, dice a la letra “las aguas utilizadas en el procedimiento y descarga de minerales deberán ser - en lo posible - reutilizadas total o parcialmente cuando ello sea técnica y económicamente factible”.

El Decreto Legislativo No 014-92-EM fue reglamentado por el **Decreto Supremo 016-93-EM** o **Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades Minero Metalúrgicas y su modificatoria DS No. 059-93-EM**.

Estas normas dirigidas específicamente al sector minero - metalúrgico pusieron de manifiesto la necesidad de preparar documentos que sirvan de guías en aspectos particulares relacionados con las operaciones de plantas, procesamiento de minerales en general y de cianuración en particular. Entre ellas se tienen las siguientes:

- a) GUIA PARA ELABORAR PROGRAMAS DE ADECUACION Y MANEJO AMBIENTAL (Ministerio de Energía y Minas, Sub Sector Minería, Dirección de Asuntos Ambientales, 1995, Lima Perú).
- b) GUIA PARA ELABORAR ESTUDIOS DE IMPACTO AMBIENTAL (Ministerio de Energía y Minas, Sub Sector Minería, Dirección de Asuntos Ambientales, 1994, Lima Perú).
- c) PROTOCOLO DE MONITOREO DE CALIDAD DE AGUA SUB SECTOR MINERIA. (Ministerio de Energía y Minas, Sub Sector Minería, Dirección de Asuntos Ambientales, 1994, Lima Perú).

Otras normas que regulan aspectos específicos de las operaciones de plantas de cianuración son las siguientes:

- A) Ley General de Aguas (1969) Decreto Ley 17752, asigna al Ministerio de Salud, Dirección de General de Saneamiento Ambiental, la responsabilidad de la aplicación de medidas para el cumplimiento de la prohibición de vertimientos o emisiones que puedan contaminar los cuerpos receptores. Igualmente establecen los límites de concentraciones permisibles de sustancias nocivas que puedan contener las aguas. En el caso del cianuro, **las siguientes concentraciones han sido establecidas como límites potencialmente peligrosos** en los diferentes tipos de aguas:

Clase de agua	mg/m <sup>3</sup>
Doméstica de simple desinfección	200
Doméstica con tratamiento	200
Riego de vegetales y consumo de animales	(*)
Pesca de mariscos bivalvos	5
Fauna acuática	5
(*) Valor por ser definido	

De acuerdo a esta ley, "El Ministerio de Energía y Minas previamente a la autorización de instalación de plantas concentradoras o canchas de relaves solicitará el informe de la Autoridad Sanitaria". Igualmente esta ley establece "que las autoridades de minería por propia iniciativa, exigirán que los residuos minerales sean depositados en áreas especiales o canchas de relaves dotadas de elementos de control y seguridad o sean evacuados por otros sistemas de manera que se evite la contaminación de aguas o tierras agrícolas de actual o futura explotación.

- B) **Ley del Consejo Nacional del Ambiente Ley 26410 (1994)**, que establece que este organismo dependiente del Presidente del Consejo de Ministros coordinará con los Sectores involucrados **la fijación de los límites permisibles de contaminantes para la protección ambiental**
- C) **Reglamento de Seguridad e Higiene Minera o Decreto Supremo 023 -92-EM (1992)**; en el capítulo XV tratan los aspectos relacionados a las precauciones de seguridad para el uso de agentes químicos.
- D) Decreto Legislativo No. 613 o Código del Medio Ambiente y Recursos Naturales que continua vigente en todo aquello que no contradice al Decreto Legislativo No. 014-92-EM o Texto Unico Ordenado de la Ley General de Minería. Este código, en su capítulo XX, artículo 114, establece las sanciones administrativas a ser impuestas por el incumplimiento de las normas relacionadas con la protección del medio ambiente y es complementado por la Resolución Ministerial RM-286-94-EM/SG (1994) de Escalas de Multas y Penalidades a aplicar en caso de incumplimiento de la Ley Orgánica de Hidrocarburos y Ley General de Minería.
- E) Decreto Legislativo No 635 o Nuevo Código Penal en el cual se tipifican los delitos contra la ecología (Título XIII: Recursos Naturales y Medio Ambiente).

Las normas de carácter general que tienen relación con los aspectos ambientales son las siguientes:<sup>1</sup>

- A) Constitución Política del Perú, la cual en sus artículos 119 y 123 asigna al Estado la función de evaluar y preservar los recursos naturales, estableciendo el derecho de la persona a habitar en un ambiente saludable y ecológicamente equilibrado.
- B) Código Sanitario promulgado por Decreto Ley 17505 (1969) en el cual se compilan normas de carácter general sobre la salud humana, regulando las actividades productivas en general.

Otras normas que tendrían cierta relación , aunque indirecta con las emisiones de cianuro son la Ley Forestal y de Fauna Silvestre (Decreto Ley 21147 de 1975) y La Ley de Bases de la Regionalización (Ley 24650 de 1987 modificada por la Ley 24792 de 1988))

## 5.3 Monitoreo Ambiental

El monitoreo ambiental en el Perú se inicia de manera formal cuando el DS 016-93-EM o Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades Minero Metalúrgicas y su modificatoria

---

<sup>1</sup> Un análisis detallado de las normas se puede encontrar en el capítulo octavo del libro "Minería y Medio Ambiente. Un enfoque Técnico Legal de la Minería en el Perú" editado por el Ministerio de Energía y Minas del Perú con la contribución del Instituto de Estudios Económicos Mineros (IDEM) y de la Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ).

al DS 059-93-EM, disponen la realización de un monitoreo de calidad de agua y aire por el lapso de un año, con el fin de establecer la línea de base de todas las operaciones minero metalúrgicas. En el caso de proyectos y ampliaciones que excedan el 50% de la capacidad instalada, se debe presentar obligatoriamente el Estudio de Impacto Ambiental (EIA) correspondiente.

El monitoreo realizado entre marzo de 1994 y febrero de 1995 consistió en un reconocimiento de las condiciones ambientales en cada operación minera, con el fin de caracterizar cualitativamente y cuantitativamente sus efluentes y emisiones (provenientes de labores subterráneas, labores a cielo abierto, plantas de tratamiento de minerales, presas de relaves, campamentos, labores abandonadas, etc.). Esto a su vez permitió caracterizar los niveles de emisión cubriendo variaciones estacionales.

Los resultados de este monitoreo preliminar fueron presentados por las empresas mineras hasta el 31 de marzo de 1995 en un documento denominado "Evaluación Ambiental Preliminar" o EVAP; el cual debía contener además, los resultados del monitoreo, la identificación de los problemas, los efectos de deterioro ambiental y sus posibles soluciones.

Esta información también será utilizada para definir los límites máximos permisibles de emisión de contaminantes.

A partir de los EVAP, que el Ministerio de Energía y Minas debería evaluar en coordinación con la Dirección General de Minería en un lapso de tres meses, se exige a los titulares de las operaciones mineras y de beneficio la presentación de un Programa de Adecuación y Manejo Ambiental (PAMA) con el propósito de mitigar y prevenir el deterioro ambiental futuro incluyendo la reducción de las concentraciones de contaminantes a niveles iguales o menores a límites máximos permisibles y establecer planes de contingencia. El DS 016-93-EM establece que los PAMA pueden utilizar normas internacionales mientras los límites sean establecidos por el Consejo Nacional del Medio Ambiente.

El plazo de presentación de los PAMA será de 12 meses computados a partir de la fecha de aprobación del EVAP respectivo; para su elaboración, el Ministerio de Energía y Minas ha editado la "Guía Para Elaborar Programas de Adecuación y Manejo Ambiental".

Las medidas de mitigación propuestas y aprobadas en el PAMA deberán ser implementadas en un período no mayor a 5 años, estas deben incluir un programa de monitoreo de las mismas, para lo cual se puede utilizar el programa de monitoreo propuesto en el EVAP.

Para el caso específico del monitoreo del cianuro utilizado en plantas de procesamiento de minerales, pueden aplicarse las normas contenidas en el "Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua Sub Sector Minería" preparado por el Ministerio de Energía y Minas que emitido el 28 de febrero de 1994, constituye un programa básico de monitoreo de aguas superficiales.

# Normas y Monitoreo

---

En este protocolo se abordan, entre otros, los siguientes aspectos:

- a) Estaciones de muestreo: identificación de los puntos en los que se efectuará el muestreo.
- b) Análisis de la calidad de agua: evaluación fisicoquímica del agua y la frecuencia de su evaluación.
- c) Muestreo de campo: Procedimiento del trabajo de monitoreo.
- d) Aspectos analíticos: selección del laboratorio, garantía de calidad y control de calidad del laboratorio.
- e) Manejo de los datos e informes.





## CAPITULO 6.0 TECNOLOGIA DEL TRATAMIENTO DEL CIANURO

### 6.1 Introducción

En este capítulo se presenta información sobre la tecnología disponible actualmente para tratar desechos que contienen cianuro. Se describen los principales procesos comerciales empleados en la industria minera y algunas alternativas que actualmente se encuentran en etapa de desarrollo.

La discusión comienza con una breve descripción del desarrollo de la tecnología para el tratamiento del cianuro y una revisión general de los procesos comerciales existentes en la actualidad; estos son: Inco SO<sub>2</sub>-aire, oxidación con peróxido de hidrógeno y degradación natural. Se discute la parte química de cada proceso, los requerimientos de equipo y aspectos generales de rendimiento.

En las tres últimas secciones del capítulo se describe la degradación biológica, la clorinación alcalina y la tecnología de reciclaje del cianuro, procesos que en la actualidad tienen aplicaciones limitadas.

Con frecuencia, el éxito o el fracaso de la aplicación de un proceso se debe a un gran número de factores propios de cada planta e independiente del proceso en sí. El propósito es brindar al lector algunas herramientas básicas necesarias para hacer frente a cada situación particular.

### 6.2 Perspectiva Histórica

Antes de mediados de la década del setenta, la única forma de tratar residuos de la industria minera era la degradación natural de los desechos de las canchas de relaves. Hasta la fecha, este método sigue siendo el más común (Scott, 1989), aunque ahora con más frecuencia se complementa con otros procesos.

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.

La clorinación alcalina fue el primer proceso químico que se utilizó a escala comercial para tratar el cianuro contenido en los desechos mineros. El siguiente avance significativo fue la introducción del proceso Inco SO<sub>2</sub>-aire (Devuyst y otros, 1989). El tercer método que obtuvo aceptación comercial fue la oxidación con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) desarrollada por Degussa

y Du pont. Originalmente fue patentado en 1971 por Du Pont como el proceso "Kastone", orientado al tratamiento de desechos de talleres de galvanoplastia. Implicaba el uso de formaldehído y temperaturas elevadas, condiciones que no son fácilmente aplicables a desechos mineros.

El alto costo del peróxido de hidrógeno evitó la difusión de su uso en la industria minera. Sin embargo, con la expansión de la capacidad de producción del peróxido de hidrógeno en Norteamérica para su aplicación en la industria de la pulpa y el papel, el proceso se ha hecho más competitivo (Vickell, 1991). El primer sistema industrial de peróxido que se utilizó en la industria minera fue instalado por Degussa en 1984 para tratar los relaves de OK Tedi (Knorre y Friffiths, 1984).

En el Perú la eliminación de residuos de cianuro de operaciones mineras se ha realizado exclusivamente por degradación natural. Sin embargo, en la actualidad prácticamente todas las plantas de cianuración vienen desarrollando experimentalmente algún método de tratamiento de relaves o soluciones.

### 6.3 Procesos Alternativos y Aplicaciones

En el Cuadro 6.1 se presenta un resumen de los procesos existentes para el tratamiento de residuos con contenido de cianuro. A continuación se enumeran en forma general, las aplicaciones para el grupo principal de procesos que aparecen en el cuadro.

- ❑ La **degradación natural** puede aplicarse en forma universal, aunque su eficacia se limita a concentraciones bajas de cianuro y al tratamiento de complejos hierro-cianuro.
- ❑ Los **procesos de oxidación** se aplican con ciertas limitaciones: la clorinación alcalina no puede eliminar en forma efectiva los compuestos de hierro-cianuro que se encuentran en los residuos. Por lo general, el peróxido de hidrógeno no es aplicable al tratamiento de las pulpas debido al alto consumo de reactivos. Por el mismo motivo puede tener una aplicación limitada para el tratamiento de soluciones gastadas. La ozonización está limitada por el alto costo de capital y la necesidad de generar ozono in situ usando electricidad que generalmente es costosa en lugares remotos.
- ❑ Los procesos de **adsorción y precipitación** no están en condiciones de producir un efluente adecuado sin un proceso complementario.
- ❑ La **adsorción en carbón activado** por lo general sólo tiene utilidad en aplicaciones especiales de baja concentración.
- ❑ El **tratamiento biológico** está limitado a aplicaciones de baja concentración de CN en las que se dispone de una fuente de calor.
- ❑ La tecnología de **reciclaje de cianuro** que implica acidificación, volatilización y neutralización (AVR), así como electrólisis e intercambio iónico depende de las

concentraciones la química de la solución y de la recuperación potencial de productos derivados. Puede ser aplicada para operaciones en las que el consumo de cianuro de sodio es alto. Los procesos de intercambio iónico aún se encuentran en etapa de desarrollo.

La selección de un proceso de tratamiento para una aplicación en particular depende de los siguientes factores.

- ❖ Concentración de cianuro en la solución
- ❖ Presencia o ausencia de sólidos
- ❖ Forma de cianuro en la solución (libre, complejos, metales presentes)
- ❖ Concentración de cianuro de hierro en la solución
- ❖ Volumen a ser tratado
- ❖ Presencia y tipo de otros contaminantes, tales como: tiocianato, amoníaco, arsénico, compuestos orgánicos
- ❖ Potencial de recuperación de sub-productos valiosos
- ❖ Costos de tratamiento

En las siguientes secciones, se revisan las tecnologías de tratamiento predominantes, así como alternativas que pueden tener una aplicación específica. Si se desea información adicional sobre estas alternativas, el lector debe consultar a Ingles y Scott (1987). En los anales del "Seminario sobre Tratamiento de Efluentes de Minas de Oro" (1989), también se cubren los procesos más recientemente desarrollados, tales como Canmet AVR, intercambio iónico Cyanosave CRP y regeneración electrolítica Celec.

## 6.4 Proceso Inco de Oxidación: SO<sub>2</sub>-Aire

### 6.4.1 Descripción y Química del Proceso

El proceso Inco SO<sub>2</sub>-aire para el tratamiento de cianuro emplea una combinación de dióxido de azufre y aire en presencia de un catalizador de cobre para oxidar tanto el cianuro libre como los complejos metálicos a cianato. El rango óptimo de pH es 8 a 10. Se necesitan tiempos de retención de 60 a 90 minutos para los relaves; tiempos de retención más bajos (de 30 a 45 minutos), pueden aplicarse a soluciones provenientes de canchas de relaves.

No se han delineado los mecanismos precisos de reacción para la oxidación del cianuro con SO<sub>2</sub> y aire. El dióxido de azufre convencionalmente se usa como agente reductor en una serie de procesos químicos y metalúrgicos. El proceso SO<sub>2</sub>-aire puede describirse por medio de la reacción general 6.1, la cual requiere la presencia de un catalizador de cobre:



Cuadro 6.1

## Procesos alternativos de tratamiento del cianuro

Proceso de tratamiento	Etapas	Aplicaciones	Comentarios	
<b>Degradación natural</b>				
Neutralización x absorción de CO <sub>2</sub>	C	TPO, B, S	Aplicación universal para tratamiento de pulpas, purga de solución gastada y rebose de la cancha de relaves. Con frecuencia, la aplicación está limitada a factores específicos de la planta asociados a la TP y los reglamentos (consulte Sección 6.5).	
Volatilización de HCN				
Disociación de Complejo Metal-Cianuro				
Precipitación de cianuro metálico				
<b>Procesos de oxidación</b>				
Clorinación alcalina	C	S, B, TPO	Desplazada por SO <sub>2</sub> -aire y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> debido al costo, incapacidad para retirar cianuro de hierro y problemas con el residuo de Cl <sub>2</sub> .	
Proceso Inco SO <sub>2</sub> -aire	C	S, B, TPO	Aplicación universal - tratamiento de pulpas puede tener como resultado un elevado consumo de reactivos.	
Peróxido de hidrógeno	C	B, TPO	No aplicable a suspensiones debido al consumo de reactivos.	
Ozonación	D	B	Uso intensivo de energía. Generación in situ del O <sub>3</sub> necesario.	
<b>Adsorción/precipitación</b>				
Proceso Hemlo (Proceso cuproso)	C	B		
Adsorción de sulfuro ferroso cominco	C D	B B	No se usa	
Proceso Neville-Bisulfito de Fe <sup>+2</sup>	D	TPO	Limitada a concentraciones bajas de CN. Depende de la planta.	
Adsorción en carbón activado				
<b>Tratamiento biológico</b>				
Biodegradación	C	TPO	Limitada a concentraciones bajas de CN. Puede necesitar calor suplementario. Depende de la planta.	
<b>Reciclaje de cianuro</b>				
AVR modificado Canmet	D	B	Puede ser aplicable para reducir costos de NaCN. Los problemas de seguridad y los costos de capital limitan la aplicación.	
Recuperación electrolítica	D	B		
Intercambio de iones	D	B		Depende de la planta.
Resina en pulpa	D	S		Depende de la planta

# Tecnología del Tratamiento del Cianuro

## Leyenda

C	:	Etapa comercial
D	:	Etapa de desarrollo
S	:	Pulpa residual de molienda de CIP/CIL o repulpado Merrill Crowe
B	:	Purga de solución gastada del proceso Merrill Crowe
TPO	:	Rebose de la cancha relaves o agua recirculada
TP	:	Cancha de relaves

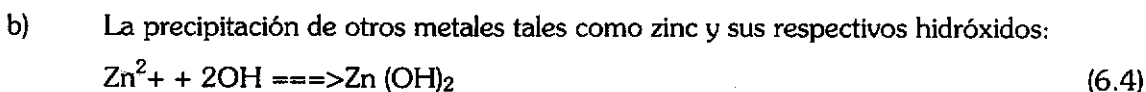
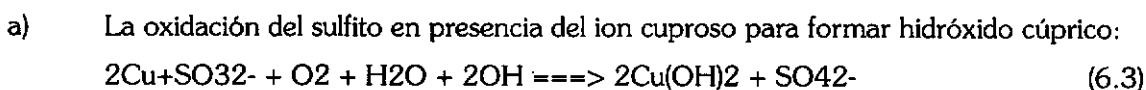
La investigación realizada por Inco ha indicado que el  $\text{SO}_2$  más el oxígeno, además de oxigenar el cianuro convirtiéndolo en cianuro, puede actuar como un poderoso agente oxidante para iones metálicos reducidos, tales como el hierro y el níquel (Devuyt y otros, 1982). Esta investigación sugiere que los compuestos metal-sulfito son especies intermedias en la formación de "complejos activados" que contienen el grupo  $\text{SO}_5^{2-}$  el cual a su vez, reacciona con el ion cuproso para formar ion cúprico y sulfatos. Se piensa que el proceso implica la oxidación de Cu (I) en Cu (II) por acción de  $\text{SO}_5^{2-}$  y la oxidación subsecuente del cianuro por acción del ion cúprico. El ion cúprico se induce a medida que el catalizador de cobre oxida el ion de cianuro mientras es químicamente reducido a un ion cuproso:



El ion cuproso resultante se combina con el cianuro sobrante, permaneciendo en esta forma en la solución hasta que se haya destruido la mayor parte del ion cianuro.

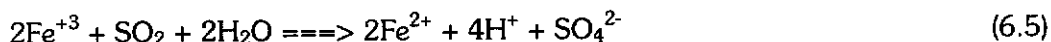
En base a la estequiometría de esta reacción, la dosificación teórica es 2,47 kg de  $\text{SO}_2$ /kg de CN oxidado. En la práctica, las dosis generalmente son más altas debido a la demanda que ejercen otros componentes reducidos de las aguas residuales, tales como metales y tiocianato. La relación de la cual informa Inco es 2 a 8 kg  $\text{SO}_2$ /kg de CN (Devuyt y otros, 1989). Además del consumo de  $\text{SO}_2$ , el proceso produce ácido, el cual consume alcalinidad. Tomando como base la ecuación 6.1, el consumo teórico de alcalinidad es 3,85 kg  $\text{CaCO}_3$ /kg de CN oxidado. Expresado como CaO, la relación es 2,15 kg de CaO/kg de CN destruido. sin embargo, otras reacciones paralelas también aumentarán el consumo de cal por encima de las cantidades teóricas.

Algunos ejemplos son:

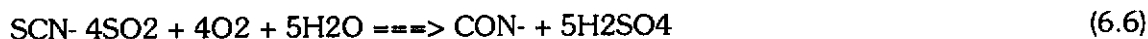


# Tecnología del Tratamiento del Cianuro

c) La reducción del hierro férrico de la solución para convertirse en hierro ferroso:



Además, el tiocianato puede teóricamente oxidarse y convertirse en cianato con el proceso  $\text{SO}_2$ -aire según la reacción:



En base a la estequiometría de esta reacción, la doseificación teórica de  $\text{SO}_2$  es 1,1 g de  $\text{SO}_2$ /g  $\text{SCN}^-$  oxidado. La cinética de esta reacción es considerablemente más lenta que la de reacción de oxidación del cianuro, por lo general, no se obtiene una oxidación completa del tiocianato. Algunos estudios de evaluación realizados por Environment Canadá en la mina McBean (Zaida y otros, 1988) y las minas Carolin (Canviro Consultants, 1988) indicaron que la oxidación de tiocianato se encontraba en el rango de 15% a 25% al usar el proceso para tratar la purga de la solución gastada. Se informó que la presencia de níquel cataliza la oxidación de tiocianato, incrementando el consumo de  $\text{SO}_2$ .

El complejo hierro-cianuro presente en la solución también puede precipitarse por acción del ion cúprico y formar un compuesto insoluble:



El ferrocianuro cúprico es insoluble y precipitará con los sólidos de los relaves y el espesador. Aunque no es estable en presencia del ion libre  $\text{CN}^-$ , reacciona para liberar complejos de ferrocianuro y cuprocianuro (Zaida y otros, 1988). Otro punto a considerar es que el ion  $\text{CN}^-$  puede liberar cobre solubilizando al cianuro cuproso insoluble por medio de la siguiente reacción:



Los iones metálicos liberados después de la descomposición de complejos de cianuro - metales, tales como  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$  y el  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$ , precipitarán como hidróxidos, aunque en muchos casos se ha informado que las concentraciones de cobre disueltas después de eliminar el cianuro a través de la oxidación, no respondieron a solubilidades teóricas del hidróxido de cobre (ver Sección 2.6). Entre las posibles explicaciones de la presencia de importantes cantidades de cobre, se tiene su asociación con el tiocianato, ligantes orgánicos y amoníaco. La lenta cinética de precipitación del hidróxido y la ausencia de carbonato pueden tener algún efecto. (Higgs, 1990).

# Tecnología del Tratamiento del Cianuro

Entre los productos del proceso de oxidación  $\text{SO}_2$ -aire se encuentra el cianato y los iones metálicos, así como compuestos intermedios de azufre. El efluente de un circuito de destrucción de cianuro usando el proceso  $\text{SO}_2$ -aire puede también contener sulfitos que se oxidan subsecuentemente en la poza de relaves. Parte de cianato generado por el proceso puede hidrolizarse para dar amoníaco y  $\text{CO}_2$  de la siguiente manera: (ver Sección 2.2.2.6)



La precipitación de hidróxidos consume alcalinidad debiéndose agregar cal para controlar el pH.

El grado de hidrólisis que realmente tiene lugar durante el tratamiento está limitado tanto por el pH como por el tiempo de retención.

## 6.4.2 Equipo del Proceso $\text{SO}_2$ -Aire

En la Figura 6.1, se presenta un diagrama de flujo del proceso de tratamiento  $\text{SO}_2$ -Aire para relaves, tomando como base un diseño de dos etapas. El diagrama de flujo del proceso para el tratamiento por  $\text{SO}_2$ -aire de la purga de soluciones gastadas o de rebose de canchas de relaves sería similar.

El proceso  $\text{SO}_2$ -aire puede realizarse en una variedad de reactores aireados, incluyendo celdas de flotación y tanques agitadores con insuflación de aire. El diseño y la ubicación adecuada para los orificios de alimentación y descarga del tanque es esencial para controlar problemas de corto circuito.

Debido a la necesidad de mantener los sólidos en suspensión y transferir oxígeno se usan celdas de flotación en serie para tratar pulpas.

Para soluciones de rebose de canchas de relaves, se recomiendan reactores sencillos. Por ejemplo, un solo tanque permite precipitar, en forma de complejo, el cobre con el cianuro libre. Sin embargo, puede ser ventajoso operar reactores en serie al tratar flujos de alta concentración para reducir los problemas de corto circuito.

Para el manejo y control de reactivos se requiere de:

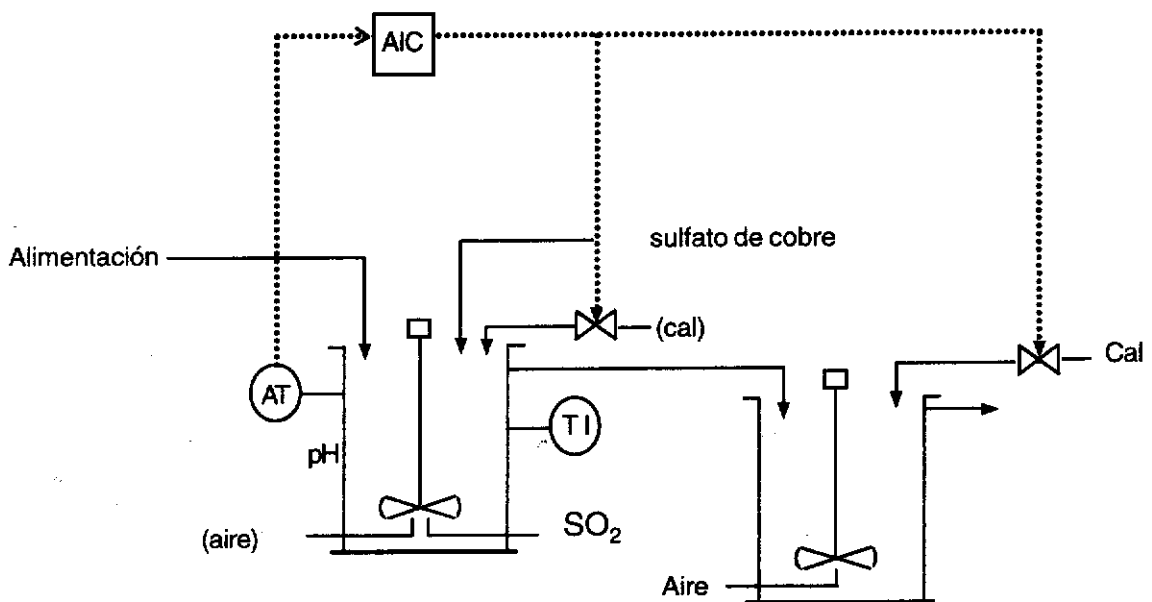
- ❖ El dióxido de azufre puede agregarse como  $\text{SO}_2$  líquido/gaseoso o como una solución de bisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) o metalsulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) (Scott, 1989). Para la alimentación de la solución de  $\text{SO}_2$  es necesario un tanque mezclador y una bomba dosificadora. Para el suministro de  $\text{SO}_2$  gaseoso se emplean tuberías de acero inoxidable debido a los problemas de corrosión que podrían presentarse en las tuberías de acero al carbono en presencia de humedad. El sistema de suministro debe contar con regulación



de presión y una válvula de control de flujo para graduar la dosificación. El  $\text{SO}_2$  puede ser alimentado en forma directa comoliquidado pero esto puede ocasionar problemas de control de flujo, debido a la conversión de líquido a vapor en la válvula de control ocasionando caudales de alimentación insatisfactorios.

- ❖ En el Perú, para las aplicaciones de este método se podrá conseguir bisulfito de sodio o metabisulfito de sodio en sacos de 25 kg. La Empresa Minera del Centro del Perú (CENTROMIN PERU), produce en pequeña escala soluciones de bisulfito. No existe abastecimiento de  $\text{SO}_2$  gaseoso en el mercado nacional.

**Figura 6.1**  
**Diagrama de Flujo del Proceso  $\text{SO}_2$ -aire**



# Tecnología del Tratamiento del Cianuro

El cobre se acondiciona al proceso en forma de solución de sulfato de cobre. El equipo necesario incluye un tanque de disolución, una bomba reguladora, tuberías plásticas y bombas resistentes a la corrosión para el suministro de la solución. En el Perú el sulfato de cobre se vende en sacos de 25 kg como sulfato de cobre pentahidrato ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

- ❖ Comúnmente se usa lechada de cal para mantener el pH. En ciertos casos, se alimenta con cal sólida, pero generalmente la dosificación es deficiente. La lechada de cal puede suministrarse mediante válvulas neumáticas o válvulas solenoides que transportan la suspensión hasta el reactor intermitente.
- ❖ El sistema de control de pH requiere de electrodos industriales, un medidor de pH y un controlador que gradúa la alimentación de la cal. También se incluye alarmas indicadoras de la elevación o descenso respecto al rango de trabajo del pH.

Todos los sistemas dosificadores de reactivos deben incluir medidores de flujo y alarmas, además del equipo estándar de control de dosificación. Existen dos alternativas para el control de la dosificación de  $\text{SO}_2$ . La primera es la determinación del Potencial de Oxidación-Reducción (POR) y la segunda, la titulación para la determinación de sulfitos residuales.

Después de la oxidación lograda por el proceso  $\text{SO}_2$ -aire, se requiere una clasificación para retirar los sólidos que han precipitado. Si bien la retención en la cancha de relaves satisface esta exigencia para la pulpa de relaves o la solución gastada, se necesita un proceso unitario de clarificación para el tratamiento del rebose de la cancha de relaves. La clarificación puede efectuarse en canchas de sedimentación o clarificadores (espesadores circulares o de láminas). La selección del equipo dependerá de cada caso.

## 6.4.2 Equipo del Proceso $\text{SO}_2$ -Aire

En los Cuadros 6.2 y 6.3 se presenta un resumen de los datos de rendimiento del tratamiento en base a pruebas piloto realizadas por Inco, sobre soluciones gastadas y lodos de relaves, respectivamente (Devuyst y otros, 1989).

Los resultados demuestran que el TCN puede reducirse a menos de 0,5 mg/l en efluentes con bajo contenido de níquel y a 1,0 mg/l en efluentes con alto contenido de níquel. Los requerimientos de reactivos para estas pruebas fueron del rango de 3,2 a 6,8 kg de  $\text{SO}_2$ /kg de CN destruido para soluciones gastadas y 4,4 a 6,7 kg. de  $\text{SO}_2$ /kg. de CN para pulpas de relaves

### Cuadro 6.2

## Resultados del tratamiento de la solución gastada de una planta aurífera utilizando el proceso SO<sub>2</sub>-aire

AGUAS RESIDUALES	TIEMPO DE RETENCION (MIN)	REACTIVO	pH	ENSAYOS (mg/L ó % peso)						REACTIVOS AGREGADOS (g/g TCN)		
				TCN	SCN	Cu	Ni	Fe	Zn	SO <sub>2</sub>	CaI	Cu++
ALIM. A ETAPA 1	- 97	- Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	-- 9,3	1680 0,13	820 767	210 0,54	0,6 Q1	2,0 Q1	758 3,2	- 3,20	- 0	- 0
ALIM. B ETAPA 1 ETAPA 2	- 26 26	- SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	12, 6 9,0 9,0	420 - Q11	1584 - 1408	137 B 14	1,6 0,2 0,2	19 5,2 0,2	71 0,4 0,2	- 5,44 1,36	- 8,16 2,04	- 0 0
ALIM. C ETAPA 1 ETAPA 2 RESIDUO*	- 22 22 -	- SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	9,5 9,0 9,5	500 3,0 12 27	270 220 216 -	55 B 0,4 6,6	53 3,2 0,8 6,15	66 0,2 0,2 8,53	53 - 0,4 5,99	- 3,40 0,85 -	- 4,39 2,19 -	- 0 0 -
ALIM. D ETAPA 1	- 60	- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11 8 9,0	2180 0,43	1820 -	235 4,4	2,0 0,2	325 Q1	210 3,8	- 5,00	- 4,50	- 0,25

Referencia: Devuyt y otros (1989)

### Cuadro 6.3

## Resultados del tratamiento de las pulpas de relaves de plantas auríferas usando el proceso SO<sub>2</sub>-aire

AGUAS RESIDUALES	TIEMPO DE RETENCION (min)	REACTIVO SO <sub>2</sub>	pH	ENSAYOS (mg/L ó % peso)						REACTIVOS AGREGADOS (g/g TCN)		
				TCN	SCN	Cu	Ni	Fe	Zn	SO <sub>2</sub>	CaI	Cu++
ALIM. A ETAPA 1	- 130	- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-- 8,0	1480 0,65	1380 1300	138 3,0	1,7 Q1	252 Q1	214 0,7	- 4,4	- 4,4	- 0,46
ALIM. F ETAPA 1	- 5	- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-- 8,0	40 0,07	87 81	1,3 Q1	1,6 <1	125 0,4	<1 <1	- 4,8	- 7,3	- 0,91
ALIM. G ETAPA 1 ETAPA 2	- 17 17	- H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -	10,7 8,0 8,5	200 6,6 0,2	129 91 92	47 16 0,3	-- - -	7 <1 <1	55 <1 <1	- 6,7 0	- 118 0	- 0,40 0

Alimentación bruta E - 30% de sólidos

Alimentación bruta F - 24% de sólidos

Alimentación bruta G - 24% de sólidos

Referencia: Devuyt y otros (1989)

# Tecnología del Tratamiento del Cianuro

Se agregó cobre a todas las muestras de suspensiones de una relación de 0,4 a 0,91 kg de Cu/ kg de CN. Sin embargo, en la mayoría de casos no fue necesario tratar la solución gastada, con excepción de la muestra gastada D.

En el Cuadro 6.4 se presentan los datos de rendimiento obtenidos por Inco en siete minas donde se utiliza el proceso SO<sub>2</sub>-aire.

**Cuadro 6.4**  
**Resultados de la remoción de cianuro en instalaciones comerciales con el proceso Inco SO<sub>2</sub>-aire**

Compañía	Tipo de efluente	Aguas residuales	Promedio mensual ensayos (mg/L)				Reactivos (kg/kg de TCN)		
			pH	TCN	Cu	Fe	SO <sub>2</sub>	Cu <sup>++</sup>	Cal
Silver Equity		Efluente de relaves CIL	Alim.	11,0	150	35	2,0		
				8,0	1-6	2-5	0,2	5,4	0,27
Mount	Relaves	Efluente de alimentación	11,0	100	5,0	15	4,0	0,25	0
Skukum	repulpados		8,2	0,9	1,0	0-2			
McBean	Purga de sol. gastada	Efluente de alimentación	11,5	370	30	20			
			9,0	0,2	0,7	<0,2	4,0	0	4,0
Lynngold	Agua de tajo	Efluente de alimentación	8,7	100	10,0	2,0			
			9,5	0,6	0,1	0,1	6,0	0,1	8,0
Colosseum California	Relaves CIP	Efluente de alimentación	10,6	375	129	2,2			
			8,7	0,4	1,5	0,2	5,6	0,11	2,9
Río Ketza	Relaves CIP	Efluente de alimentación	9,8	150	8,0	<0,1			
			8,4	5,0	15	<0,1	6,0	0,3	0
Skyline	Relaves repulpado	Efluente de alimentación	10,5	450	300	10			
			8,1	<1	0,8	0,3	6,0	0	-
Kuntz	Agua residual de galvanoplastia	Efluente de alimentación	9,5	150	90	2,8			
			8,5	0,2	1,2	<0,2	8,0	-	-

Referencia: Devuyt y otros (1989)

En el Cuadro 6.4, también se presentan las relaciones de SO<sub>2</sub>/TCN en el rango de 4 a 8, las cuales son corporables con los resultados obtenidos en pruebas piloto (Devuyt y otros, 1989).

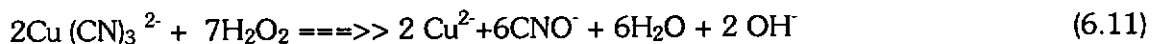
No obstante, debe tenerse en consideración que estos datos representan condiciones operativas optimizadas y tal vez no reflejen los problemas de proceso que algunas operaciones han experimentado.

Usando un caso de diseño hipotético. Devuyst generó un estimado de costos de operación para el proceso SO<sub>2</sub>-aire ascendente a \$2,24/tonelada de mineral alimentado (dólares de 1989). En este ejemplo, el costo equivalente por kg de CN destruido es de aproximadamente \$3,80/kg de CN<sup>-</sup>. Los datos de rendimiento obtenidos durante programas de evaluación a escala de producción, que condujo Environment Canada proporcionaron relaciones de consumo de reactivos de 3,6 kg y 5,4 kg de SO<sub>2</sub> equivalente/kg de TCN, para las minas McBean y Carlin, respectivamente.

## 6.5 Oxidación con Peróxido de Hidrógeno

### 6.5.1 Descripción y Química del Proceso

En presencia de un catalizador de cobre, el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oxida al cianuro y los complejos de metal-cianuro. Las reacciones generales de la oxidación del ion cianuro y del tricianocuprato (Cu(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup>) con peróxido de hidrógeno son las siguientes:

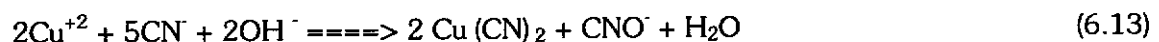


El ion cúprico liberado por la reacción anterior reacciona con el ion hidróxido y precipita como hidróxido de cobre:



La precipitación de hidróxidos consume alcalinidad debiéndose agregar cal para controlar el pH.

Al igual que con el proceso SO<sub>2</sub>-aire, la adición del ion cúprico como catalizador en la ecuación 7-10 oxidará el ion cianuro libre para producir complejo cianurado de cobre y cianato. El ion cúprico causará también la precipitación del ferrocianuro en forma de ferrocianuro cúprico:

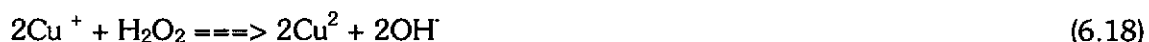


A su vez, el cianuro formado por la oxidación del cianuro se hidroliza, convirtiéndose en amoníaco y dióxido de carbono:



El proceso tiene un rango óptimo de pH de 9,5 a 10.0. La velocidad de la reacción de incrementa rápidamente con al temperatura y con una concentración de cianuro cada vez mayor. Al incrementarse la dosificación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  también se reduce el tiempo de reacción. Tomando como base la ecuación 6-10, la relación estequiométrica de peróxido de hidrógeno y cianuro es 1,3:1.

En la práctica, el consumo de peróxido de hidrógeno es considerablemente más alto debido a la oxidación de metales reducidos y de otras especies en solución. Por ejemplo, la relación se incrementa a 1,5:1 para la reacción del complejo cuprocianuro, descrita en la ecuación 6-11, ya que la oxidación del ion cuproso consume más  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Otras especies reducidas que aumentan el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la oxidación son los sulfuros, el tiocianato y los sulfitos:



Asimismo, se consume peróxido de hidrógeno por descomposición en agua y oxígeno en una reacción en la que los metales y los sólidos en suspensión hacen de catalizadores.



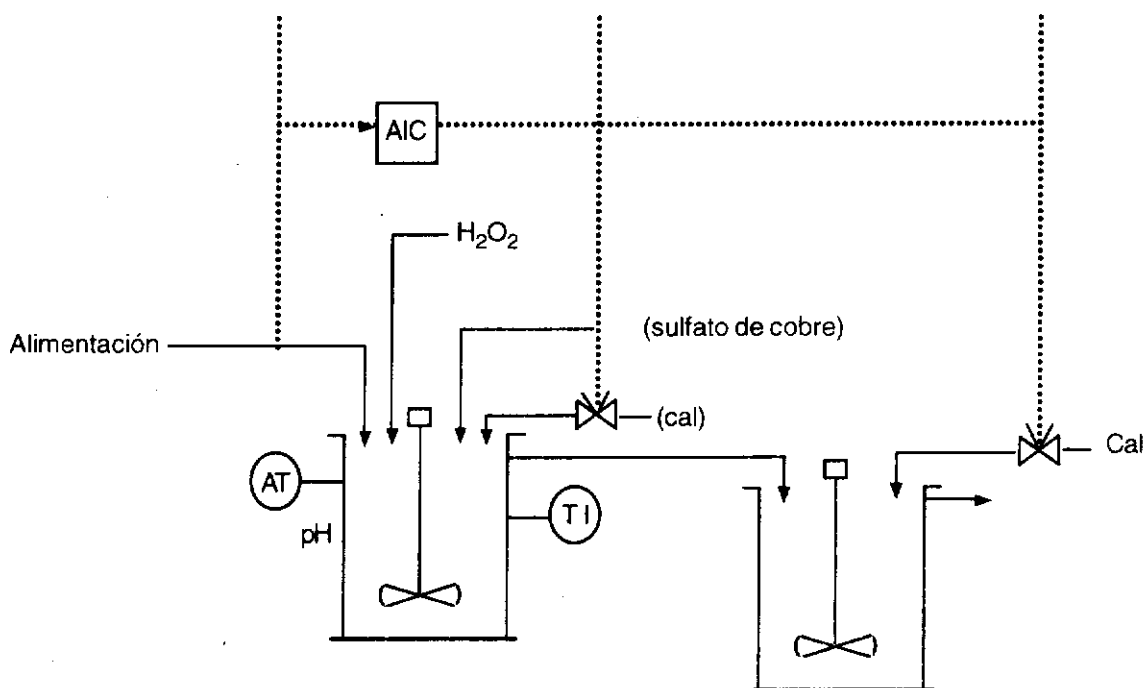
## 6.5.2 Equipo para el Proceso con Peróxido de Hidrógeno

En la Figura 6.2, se presenta un diagrama de flujo del proceso de tratamiento con peróxido de hidrógeno para el tratamiento de reboses de canchas de relaves.

Todo el equipo de almacenamiento y transporte empleado para manipular peróxido de hidrógeno debe estar especialmente diseñado y fabricado, así como estar libre de contaminación. El peróxido de hidrógeno es almacenado como una solución al 40% y 70% en tanques de almacenamiento de aluminio pasivado clase I o en depósitos cilíndricos de plástico. Los tanques de aluminio son cuidadosamente fabricados para evitar que los metales pesados se impregnen en la superficie interior. Las tuberías se hacen por lo general de acero inoxidable o aluminio. Todas las tuberías de aluminio deben soldarse, mientras que las tuberías de acero inoxidable

pueden estar conformadas por acoplamientos roscados. Du pont (1990) proporciona recomendaciones detalladas para el almacenamiento y manejo del peróxido de hidrógeno. En la Sección 3.8.3 se presenta más información sobre medidas de seguridad.

**Figura 6.2**  
**Diagrama de Flujo del Proceso de Tratamiento con Peróxido de Hdrógeno**



Los agitadores convencionales resultan adecuados, pues su diseño reduce los corto circuitos. Los tiempos de retención va de 45 minutos a 2 horas para las soluciones claras. Degussa recomienda que los parámetros del diseño, tales como tiempo de retención, clasificaciones de  $H_2O_2$  y configuración del reactor se basen en datos referenciales y a nivel piloto obtenidos para cada aplicación (Vickell y otros 1989).

El equipo para control de pH, adición de cal y adición de sulfato de cobre es el mismo que se discutió en la sección 6.4.2.

El proceso requiere de una etapa de clarificación para retirar los metales precipitados, esto va de la mano con la necesidad de retirar el arsénico o el antimonio precipitados usando sulfato férrico o cal. El uso de clarificadores convencionales o de láminas es común en el tratamiento de los reboses de la poza de relaves.

## 6.5.3 Rendimiento del Proceso con peróxido de Hidrógeno

La primera instalación con peróxido a gran escala fue diseñada por Degussa y se instaló en la mina Ok Tedi en Papúa Nueva Guinea (Knorre y Friffiths, 1984). Las pruebas piloto realizadas en esta mina arrojaron una tasa de consumo de  $0,7 \text{ kg de H}_2\text{O}_2/\text{m}^3$  de relaves con 45% de sólidos y una concentración inicial de TCN que se encontraba dentro del rango de 110 a 300 mg/l. Se informó que la concentración de TCN existente en el efluente tratado oscilaba entre 1 y 10 mg/l.

Degussa presentó datos del rendimiento del tratamiento para dos tipos diferentes de aguas residuales: el rebose de la cancha de relaves y la purga de la solución gastada (Vickell y otros, 1989). El diseño para el rebose de la cancha de relaves consideró dos tanques agitadores en serie, seguido por la clarificación en una poza de sedimentación. La suspensión de cal y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  fueron dosificados en el primer tanque para oxidar el cianuro. el costo total de operación fué estimado en  $\$ 0.30/\text{m}^3$ , equivalente a  $\$8,27/\text{kg}$ . de TCN destruido. La concentración de cianuro se redujo de 40 a menos de 1,0 mg/l, mientras que el cobre disuelto cayó de 40 a menos de 0,5 mg/l.

En el segundo caso, la purga de solución gastada contenía altos niveles de ferrocianuro. El proceso diseñado consistía de cuatro tanques agitados operando en serie. La cal, el sulfato de cobre y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eran dosificados al primer tanque para oxidar el cianuro, mientras que el ácido sulfúrico (con sulfato de cobre también disponible) era alimentado en el tercer tanque para reducir el pH y precipitar el ferrocianuro. Los datos de rendimiento en planta indicaron que la l. Luego, se descargaba el efluente hasta una poza de relaves para su tratamiento posterior. Los costos totales de operación se estimaron en  $\$6,68/\text{m}^3$  de solución gastada, equivalente a  $\$9,15/\text{kg}$  de CN eliminado.

Dado el costo unitario de los reactivos (1991) y las elevadas tasas de consumo necesarias para el proceso, la oxidación del peróxido de hidrógeno puede tener una aplicación limitada en el tratamiento de soluciones gastadas y pulpas concentradas.



## 6.6 Degradación Natural

### 6.6.1 Mecanismos de Degradación Natural

La degradación natural puede definirse como la remoción de cianuro y de complejos metal-cianuro por medios físicos/químicos naturales, a través de una exposición prolongada a elementos naturales. Los principales mecanismos de remoción de cianuro responsables de la degradación natural son:

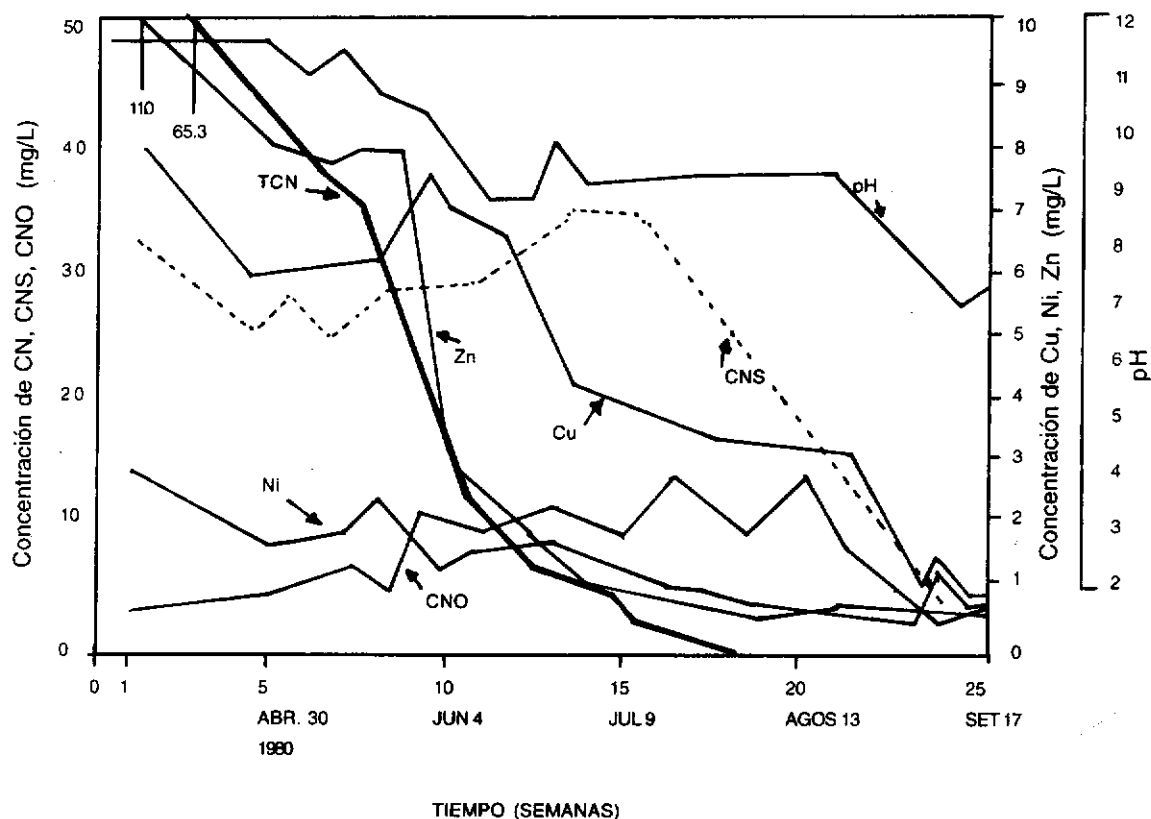
- Disminución del pH debido a absorción de  $\text{CO}_2$
- Volatilización de cianuro de hidrógeno (HCN)
- Disociación de complejos de metal con liberación del ion cianuro
- Fotólisis del cianuro de hierro
- Precipitación de los complejos metálicos

En una revisión realizada para Environment Canada IEC se llegó a la conclusión que la neutralización y la volatilización son, al parecer, los principales mecanismos responsables de la remoción de cianuro de las canchas de relaves (IEC Ltd., 1979). Esta revisión sugirió que probablemente la biodegradación y la fotólisis no sean factores significativos en las pozas de relaves debido a la turbidez y temperatura de la solución sobrenadante.

Wastewater Technology Centre (WTC) de Environment Canadá realizó una serie de proyectos de investigación en el campo y el laboratorio con la finalidad de llegar a comprender mejor el proceso de degradación natural. El primero de estos estudios implicó una evaluación del sistema de canchas de relaves en las minas Dome ubicadas en South Porcupine, Ontario (Schmidt y otros, 1981), donde se analizó la concentración de cianuro del efluente de una poza de purga de hielo. Los resultados del estudio mostraron que la concentración de cianuro disminuyó de 68,7 a 0,008 mg/L durante un período de 15 semanas desde el 30 de abril hasta el 6 de agosto de 1980. El primer mecanismo activo que tuvo lugar después del deshielo de primavera fue la disminución del pH debido a la absorción del dióxido de carbono del aire y la precipitación de carbonato de calcio. El estudio concluyó que la disociación de los complejos cianurados metálicos y la volatilización de HCN era responsables de la reducción del cianuro. También se encontró un pequeño incremento de la concentración de cianato, lo cual puso de manifiesto que se estaba produciendo cierta hidrólisis directa o fotodescomposición del cianuro. En la Figura 6.3, se presenta un gráfico de las concentraciones generadas durante el presente estudio.

**Figura 6.3**

## **Tendencias de Concentración en una Poza Poco Profunda de Contención de Purga de Solución Gastada en Dome Mines**



En la siguiente sección, se discuten los mecanismos químicos que tienen lugar en el proceso de degradación natural, así como los factores que afectan la velocidad de degradación.

### **6.6.2 Mecanismos de Degradación Natural**

#### **6.6.2.1. Especies de Cianuro**

El cianuro debe estar presente como HCN para volatilizarse de la solución. Tal como se discutió en la sección 2.2.1, el "cianuro libre" de la solución representa el total de iones cianuro (CN) y de cianuro de hidrógeno molecular (HCN). La fracción de "cianuro libre" presente en la solución de forma de HCN molecular depende del pH. En la Figura 2.1, se presenta el desdoblamiento de "cianuro libre" en HCN molecular y en ion de CN en función del pH. A un

pH de 9,36, las concentraciones de HCN y del ion de CN<sup>-</sup> son iguales; por lo tanto el pH debe encontrarse por debajo de 9,0 para garantizar que una parte significativa de "cianuro libre" esté presente en forma de HCN.

## 6.6.2.2. Caída del pH

El proceso de cianuración requiere condiciones bastante elevadas de pH (es decir, pH > 10,5) para reducir la pérdida de cianuro. En consecuencia, los relaves se caracterizan por un pH elevado y un bajo porcentaje de HCN.

En los sistemas de canchas de relaves en los que se ha empleado cal para controlar el pH, el pH de sobrenadante de la cancha caerá a medida que absorba el dióxido de carbono del aire, de la siguiente manera:



En esta reacción, la alcalinidad en forma de hidróxido de calcio reacciona con el dióxido de carbono absorbido para formar un carbonato de calcio insoluble, el cual se precipita de la solución. Los iones oxidrilo (OH<sup>-</sup>) son consumidos por la reacción, lo que a su vez reduce el pH.

La tasa de absorción de CO<sub>2</sub> depende directamente del grado de contacto entre el aire y la solución. En un sistema de pozas en reposo, esta tasa aumenta proporcionando una relación elevada de área superficial con respecto al volumen de la poza o aireando la poza en forma mecánica. El pH de ésta, por lo general disminuye durante la temporada de lluvias.

## 6.6.2.3. Volatilización

Una vez que el pH ha descendido, se produce la volatilización. La velocidad de volatilización aumenta cuando existe un buen contacto entre el aire y la solución. La aireación y mezclado mecánico también puede usarse para aumentar la volatilización. No obstante, debido a la alta solubilidad del HCN y una menor fuerza de accionamiento, la efectividad de la aireación se ve comprometida para concentraciones bajas de cianuro. Tal como se discute más adelante, la velocidad efectiva de volatilización puede expresarse como un coeficiente de transferencia de masa.

## 6.6.2.4. Disociación de Complejos Metal-Cianuro

**Mecanismo de disociación-** El cianuro forma una variedad de complejos metálicos de estabilidad variable, tal como se discutió en la Sección 2.2.2.3. Estos complejos metal-cianuro se equilibran con el ion cianuro CN<sup>-</sup> de la solución. Por ejemplo, con el cobre:



Dependiendo del pH de la solución, el ion cianuro liberado del complejo puede combinarse luego con el ion hidrógeno para formar HCN molecular, el cual se volatiliza de la solución. En vista de que el ion  $\text{CN}^-$  escapa de la solución por volatilización del HCN, el complejo  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  liberará un ion  $\text{CN}^-$  adicional en un intento por mantener el equilibrio. De hecho, la disociación se ve afectada por el pH, ya que éste influye en la forma del cianuro libre. El tricuanocuprato es estable en presencia de suficientes iones  $\text{CN}^-$ .

**Velocidad de disociación** - En el Cuadro 6.5 se presentan las velocidades de disociación para los complejos metal - cianuro, los cuales normalmente se encuentran en los efluentes de plantas de tratamiento de minerales de oro. Estos datos se obtuvieron en experimentos conducidos por Wastewater Technology Centre (Canadá) usando muestra sintéticas que contenían mezclas de complejos cianuro - metal. El trabajo experimental dio como resultado, para el HCN, coeficientes de transferencia de masa por volatilización de 0,0294 y 0,04175 cm/h a un pH de 7 y a temperaturas de 4° y 20°C, respectivamente, en aquellos casos en que el cianuro formaba totalmente complejos con metales (Simovic y Snodgrass, 1989).

La vida media de estos complejos puede calcularse usando las velocidades reportadas en el Cuadro 6.5. Por ejemplo, a 20°C y un pH de 7, el  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  tiene una velocidad de disociación,  $k_1$ , de 0,049 h<sup>-1</sup>. Por tanto, la vida media,  $t_{1/2}$ , bajo estas condiciones es igual a  $\ln 2 / 0,049$  ó 14 horas. Del mismo modo, el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a 4°C y pH 7 genera una vida media,  $t_{1/2}$ , bajo estas condiciones es igual a  $\ln 2 / 0,049$  ó 14 horas. Del mismo modo, el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a 4°C y pH 7 genera una vida media,  $t_{1/2}$ , de 2,5 años.

Si bien los datos contenidos en el Cuadro 6.5 pueden usarse para evaluar las tasas relativas de disociación de los complejos individuales, estos podrían no ser directamente aplicables a un sistema de cancha de relaves porque la tasa efectiva de volatilización varía con la concentración de HCN. Además, se esperaría que el complejo cianuro de hierro se precipite en forma de ferrocianuro de cobre o zinc en vez de ser retirado por disociación y volatilización.

A un pH neutro, se asume que la velocidad de disociación del complejo cianuro - metal sea el factor limitante de la velocidad del proceso de degradación natural. Sin embargo, en condiciones de pH alto, en las que una parte significativa del "cianuro libre" está presente como el ion  $\text{CN}^-$ , la velocidad de volatilización del HCN puede ser controlada (Higgs, 1989). En condiciones ideales, el pH del sobrenadante de la poza debe encontrarse debajo de 8,5 para maximizar el porcentaje de HCN presente.

En el Anexo E, se presenta información sobre casos en base a estudios de degradación natural que se llevaron a cabo en la mina Lupin.

**Cuadro 6.5**

**Velocidades de disolución ( $h^{-1}$ ) para los complejos metal-cianuro**

<b>COMPLEJO</b>	<b>pH7 4°C</b>	<b>pH7 20°C</b>	<b>pH 10,5 4°C</b>	<b>pH 10,5 20°C</b>
<b><math>Cu(CN)_3^{-2}</math></b>	<b>0,0018</b>	<b>0,0055</b>	<b>0,000071</b>	<b>0,00022</b>
<b><math>Zn(CN)_4^{-2}</math></b>	<b>0,023</b>	<b>0,049</b>	<b>0,001</b>	<b>0,0022</b>
<b><math>Ni(CN)_4^{-2}</math></b>	<b>0,00042</b>	<b>0,00097</b>	<b>0,000051</b>	<b>0,00012</b>
<b><math>Fe(CN)_6^{-2}</math></b>	<b>0,000031</b>	<b>0,00009</b>	<b>0,000003</b>	<b>0,0000097</b>
<b>Coeficiente de volatilización de HCN</b>				
<b>(cm/h)</b>	<b>0,0294</b>	<b>0,04175</b>		

## 6.7 Degradación Biológica

La aplicación de la degradación biológica se limita a casos específicos, donde se dispone de calor y se debe tratar otros agentes contaminantes, tales como tiocianato y amoníaco, además del cianuro

En Homestake Mining Company, con operaciones en Lead, Dakota del Sur, se trata la solución de las canchas de relaves y el agua de mina por medio de un proceso de tratamiento biológico en dos etapas, usando contactores biológicos rotatorios (CBR) (Scott, 1989).

En la primera etapa, el cianuro y el tiocianato se convierten en amoníaco y sulfato por oxidación e hidrólisis. Los metales son removidos por absorción en la película biológica. Esta película se desprende en forma periódica y se retira durante la etapa de fase de clarificación.

En la segunda etapa del proceso, el amoníaco se oxida convirtiéndose en nitrato por nitrificación biológica. Luego, el efluente es clarificado en un espesador usando cloruro férrico como coagulante, a continuación se procede a filtración con arena. Se agrega ácido fosfórico, con el fin de incorporar el fósforo al sistema biológico como nutriente, además de carbonato de sodio para proporcionar alcalinidad.

Una ventaja particular donde se aplica este proceso es la temperatura ambiental: el agua no tratada se encuentra entre 10° y 18° C todo el año. El sistema de Homestake remueve cianuro, tiocianato y amoníaco y fué diseñado para producir un efluente "no tóxico".

## 6.8 Clorinación Alcalina

### 6.8.1 Química de la Clorinación Alcalina

El proceso de clorinación alcalina implica la destrucción del cianuro usando hipoclorito a pH de 10 a 11. El hipoclorito puede ser suministrado como cloro gaseoso, hipoclorito de calcio o hipoclorito de sodio. Se añade cal o soda cáustica para mantener el pH en un rango alcalino.

El proceso comprende dos pasos: la formación de cloruro de cianógeno por reacción del ion cianuro con el cloro y la hidrólisis de cloruro de cianógeno a cianato:



La velocidad de reacción es sensible al pH, el rango óptimo se encuentra entre 10,5 y 11,0. Cuando el pH está por debajo de 8, se forma el gas venenoso CNCl.

Los requerimientos teóricos de cloro para la oxidación del cianuro libre a cianato son de 2,72 kg de Cl<sub>2</sub>/kg de CN. Se agrega 3,34 kg adicionales de Ca (OH)<sub>2</sub>/kg de CN para controlar el pH. El cianato producido por el proceso es estable en agua salvo que se prevea un mayor tiempo de retención y mayor cantidad de cloro.

El cloro también oxida los demás componentes de las aguas residuales, tales como tiocianato, amoníaco y tiosulfato.

El tiocianato reacciona rápidamente con el cloro y forma cianato:



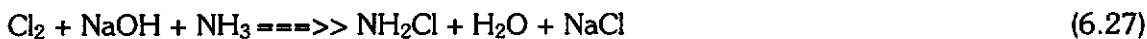
En presencia de un exceso de cloro, el cianato puede oxidarse para formar carbonato de amonio:



Esta reacción requiere 1,5 horas y se ve favorecida por un pH bajo (Inglés y Scott, 1981; Brodie, 1982). Una vez completada la hidrólisis, el carbonato de amoníaco formado por la reacción anterior se oxida rápidamente convirtiéndose en gas de nitrógeno y bicarbonato:



En total la reacción requiere de unos 6,82 kg de Cl/kg de CN destruido y 8,35 kg de Ca(OH)<sub>2</sub>/kg de CN destruido. Cuando la dosificación es demasiado baja para culminar la destrucción del amoníaco, se esperaría la formación de monocloramina cuando el pH se encuentra por debajo de 9:



Las cloraminas persisten en las aguas residuales, por lo que su toxicidad afectará el medio ambiente y el cuerpo.

El cloro oxida el ferrocianuro convirtiéndolo en ferricianuro, el cual puede permanecer en la solución por lo que su eliminación se convierte en un problema.

Una de las principales ventajas de la clorinación alcalina es su rápida velocidad de reacción.

## 6.8.2 Aplicaciones de la Clorinación Alcalina

La clorinación alcalina ha sido reemplazada por el proceso SO<sub>2</sub>-aire y el proceso con peróxido de hidrógeno debido a las desventajas que se indican a continuación:

- ❖ Costos de capital más altos
- ❖ No permite la eliminación del cianuro del hierro aunque esto no constituye una limitación importante habida, cuenta que las concentraciones de ferrocianuro usualmente son bajas y su toxicidad también es relativamente baja.
- ❖ Costos mayores de los reactivos debido a la oxidación de tiocianato
- ❖ Problemas con descargas que contienen residuos de cloro y sub-productos clorados.

Las ventajas de este proceso son la cinética favorable y la capacidad para remover el tiocianato, el cianuro y el amoníaco.

Aunque sigue siendo cuestionable si el proceso de clorinación alcalina será empleado para el tratamiento convencional de desechos de alta concentración de cianuro, podría ser utilizado en situaciones de emergencia y para tratar desechos de baja concentración en forma discontinua, sobre si se cuenta con algún mecanismo de desclorinación.

## 6.9 Tecnología del Reciclaje del Cianuro

Se han desarrollado varios procesos para recuperar y reciclar el cianuro. Los procesos básicos son AVR (acidificación, volatilización y reneutralización), así como el intercambio iónico con AVR y la recuperación electrolítica.

### 6.9.1 AVR (Acidificación, Volatilización y Reneutralización)

En el proceso AVR, desarrollado por Canmet, la solución gastada es acidificada a un pH de 2 a 3 usando ácido sulfúrico y se pasa a contraflujo de una corriente de aire en una serie de torres. El HCN es volátil y se desprende de la solución. Un pH bajo es esencial para disociar los complejos de metal y convertir el cianuro en HCN. El HCN es absorbido en una torre, la solución así recuperada es reciclada hacia el circuito de cianuración.

El proceso puede generar un efluente limpio (McNamara, 1989), pero también produce un lodo que contiene cianuro curposo, ferrocianuro de cobre, zincocianuro, níquelcianuro y yeso (Inglés y Scott, 1987), el cual también debe tratarse o descargarse en la poza de relaves.

Los costos asociados con el proceso AVR son controlados por la etapa de gasificación. Danmet ha modificado el proceso AVR usando un tratamiento directo con cal que reduce algunos de estos (McNamara, 1989).

el proceso AVR ha tenido poca aceptación debido al riesgo potencial de la manipulación del HCN, la economía marginal y su complejidad en general. La ventaja relativa de este proceso depende de las tasas de consumo de cianuro en un lugar dado y los costos unitarios futuros del cianuro de sodio.

### 6.9.2 Intercambio Iónico

Dos procesos de interés usan resinas de intercambio iónico para la recuperación y reciclaje del cianuro.

El proceso RTA, patentado por Resource Technology Associates, ha sido puesto a prueba a escala piloto. Involucra la adsorción de complejos cianuro - metal de soluciones gastadas en una resina de base débil y la concentración del cinauro mediante la elución con una solución de hidróxido de calcio, seguida por una regeneración de la resina y recuperación del cianuroo a través del proceso AVR (Scott, 1989).

El proceso Cyanosave utiliza una resina aglomerante de metales comercializada bajo el nombre Vitrokele™. Las bolitas de Vitrokele™ entran en contacto con la pulpa en una serie de tanques.



# Tecnología del Tratamiento del Cianuro

---

La resina Vitrokele™ se mueve en contracorriente hasta la pulpa y esta resina cargada se eluye, se regenera y regresa a la etapa de adsorción. Se recupera tanto el cianuro como los metales (Kidby y otros, 1989).

Al parecer, las principales limitaciones de los procesos de intercambio iónico son el envenenamiento de la resina y los costos. Se necesita más trabajo de investigación antes de que estos procesos tengan aceptación.

## CAPITULO 7.0 COMPORTAMIENTO Y DESTINO DEL CIANURO EN EL MEDIO AMBIENTE

### 7.1 Introducción

Teniendo en consideración la toxicidad del cianuro y las grandes cantidades que la industria produce y utiliza anualmente, es notable que se haya informado sobre pocos casos de descargas nocivas al medio ambiente (Glynn, 1983). Es posible que este hecho se deba a la tendencia a reunir información sobre la calidad de los efluentes que contienen cianuro, que rara vez se complementa con investigaciones de los efectos biológicos que producen (Melis y otros, 1987).

En la Figura 7.1 se ilustra el destino del cianuro asociado a las canchas de relaves. Un adecuado conocimiento sobre este aspecto y del comportamiento del cianuro en el medio ambiente puede ayudar a prevenir y mitigar las descargas nocivas de la actividad minera.

Este capítulo tratará sobre estos temas, incidiendo en el destino y el comportamiento del cianuro y sus productos derivados en aguas subterráneas y superficiales.

También se analizará los principales mecanismos de atenuación del cianuro proporcionando algunos ejemplos. Esta información es fundamental para los responsables de asuntos ambientales de las empresas y de organismos reguladores, responsables de proteger los recursos acuáticos.

Si el lector desea profundizar los temas revisados en este capítulo deberá consultar el trabajo de Smith y Mudder (1991) y revisar la Sección 6.6 de esta guía.

### 7.2 Distribución del Cianuro en la Naturaleza

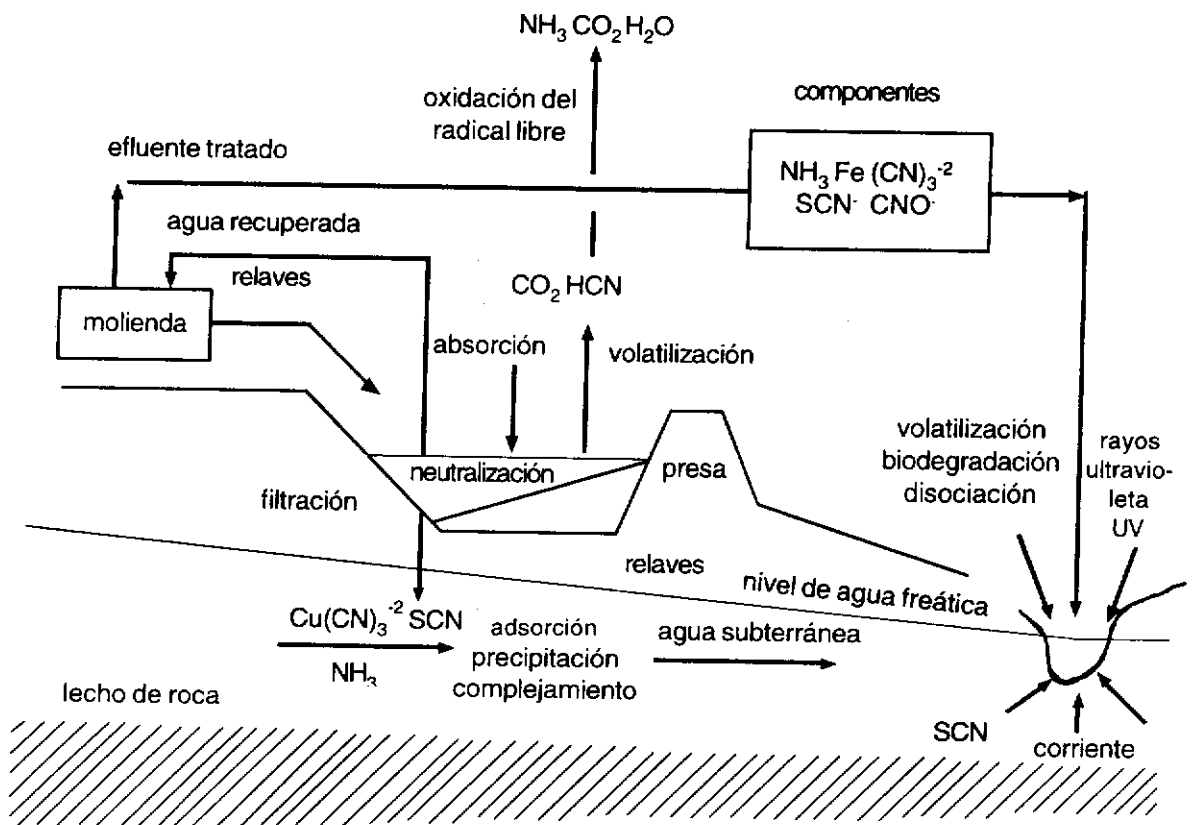
#### 7.2.1 Medio Terrestre

Si bien se sabe que más de 800 microbios y plantas producen cianuro (Knowles, 1976; Fuller, 1984), el cianuro libre no se acumula en el suelo porque es degradado por microorganismos o asimilado por las plantas (Fuller, 1984; Knowles y Bunch, 1986). Se ha informado de concentraciones de hasta 200 ppm de CN en suelos (probablemente debido a fertilizantes, Fuller, 1984).

El cianuro producido y acumulado biológicamente se encuentra asociado a otros compuestos como las moléculas de azúcar, no se encuentra en forma libre. (La forma de azúcar es conocida como cianoglucósido). El cianuro es liberado cuando el componente principal se hidroliza, es

decir, cuando la planta es dañada o muere, o es ingerida y expuesta al medio ácido del estómago (Fuller, 1984). En vista que las plantas que contienen componentes cianógenos abundan en la naturaleza (Fuller, 1984), resulta evidente que muchos animales terrestres pueden tolerar dosis de diversa magnitud, superiores a los niveles tolerados por las formas de vida acuática (Stanton y otros, 1986).

**Figura 7.1**  
**Recorrido del Cianuro en la Cancha de Relaves y las Aguas Subterráneas**



## 7.2.2 Medio Acuático

Un estudio realizado en la zona oeste de Canadá (CCREM 1987), determinó que las concentraciones de cianuro total en aguas superficiales se encontraban entre 2 a 9,7 mg/l. Otras investigaciones sobre los ríos canadienses en zonas rurales y desérticas encontraron niveles sumamente elevados que fluctuaban entre 30 y 60 mg/l de cianuro total. Sin embargo, los diferentes métodos analíticos utilizados en estos tipos de estudios pueden conducir a una

interpretación de los datos (Maynard y otros, 1986). En Canadá se presentan elevadas concentraciones de cianuro en los grandes ríos durante los deshielos de primavera, a diferencia de los ríos pequeños y de tamaño mediano, en los cuales se presentan durante períodos otoñales o invernales (CCREM, 1987). Los programas de monitoreo ambiental deberán tener en cuenta fenómenos de este tipo (por ejemplo temporadas de lluvias), debido a que la presencia de cianuro producido naturalmente aguas abajo de una mina puede sugerir que el cianuro está en el medio ambiente, partiendo de una fuente no puntual, como una filtración proveniente de una cancha de relaves, cuando en realidad éste no es el caso.

No se ha informado de niveles de cianuro natural en los sedimentos de ríos o asociados a partículas suspendidas (Leduc y otros, 1982). Sin embargo, al investigar los sedimentos al oeste del Mar Báltico, se descubrió la presencia de tiocianato en niveles que fluctuaban entre 0,3 y 1,0 mg de SCN/kg en peso seco (Weuffen y otros, 1987). Se informó de niveles de tiocianato de 3 a 4 mg de SCN/l en el agua de mar del mismo lugar, lo cual implica que el tiocianato, a diferencia del cianuro, puede quedar retenido en los sedimentos.

Se sabe relativamente poco sobre las fuentes naturales de cianuro en medios acuáticos. La descomposición de plantas cianógenas puede ser una fuente; sin embargo, no existe evidencia documentada que sustente esta hipótesis. Knowles (1976) informó que ciertos microorganismos acuáticos (cianobacterias y algunas especies de algas) producen cianuro, sin que se haya determinado con certeza si es que la actividad de estos organismos da como resultado niveles elevados de cianuro en aguas superficiales.

Al parecer, la volatilización es el mecanismo predominante de pérdida de cianuro libre en los ambientes acuáticos. En aguas tranquilas, el cianuro en concentraciones de 0,1-0,5 mg/L se volatiliza a un ritmo de 0,22 mg de CN/m<sup>2</sup>/h (Chester Engineers, 1977, citado en Ecological Analysts Inc., 1979). Se ha informado que este ritmo se incrementa de dos a tres veces en aguas turbulentas. En lo que respecta a soluciones diluidas, las cuales son mucho más importantes para los medios naturales, la carencia de información es más significativa (Leduc y otros, 1982).

El cianuro puede ser eliminado por biodegradación aeróbica; sin embargo, aún no se ha determinado la importancia de este proceso en los medios acuáticos (Singleton, 1986). Se sabe que las cianobacterias que fijan el nitrógeno pueden degradar el cianuro libre (Jaeger y Dotterweich, 1986); la biodegradación por parte de estos organismos puede ser importante en los ecosistemas acuáticos donde abundan.

La degradación anaeróbica del cianuro puede producirse en medios sumamente reductores que contengan HS<sup>-</sup> o H<sub>2</sub>S causando la oxidación del cianuro a tiocianato. Sin embargo, la degradación anaeróbica es mucho más lenta que la biodegradación aeróbica; la acción de las bacterias anaeróbicas que degradan el cianuro se inhibe en presencia de concentraciones de cianuro superiores a 2 mg/L (Fuller, 1984).

Si bien la velocidad de la reacción es bastante lenta en ausencia de un catalizador, el cianuro libre presente en el agua puede oxidarse y convertirse en cianato por acción del oxígeno molecular. Del mismo modo, puede formarse tiocianato en ecosistemas acuáticos mediante la reacción del cianuro libre con minerales que contienen azufre o sulfuros; también en este caso se desconoce el destino del tiocianato en el medio ambiente acuático. En líneas generales, existe poca preocupación sobre estos productos debido a que son mucho menos tóxicos que el cianuro (véase Sección 5.0).

En ensayos biológicos estáticos, la descomposición del cianato puede producir amoníaco suficiente como para aumentar significativamente la toxicidad para los peces (Speyer y Raymond, 1986), si bien el amoníaco puede provenir también de otras fuentes en el medio ambiente natural.

## 7.3 Destino y Comportamiento del Cianuro Resultante de la Actividad Minera

El uso del cianuro en la industria minera puede convertirse en un problema si se descargan cantidades nocivas al medio ambiente circundante. Por tanto, las canchas de relaves y las superficies impermeabilizadas de lixiviación deben estar diseñadas para aislar las aguas superficiales y subterráneas del agua utilizada en el proceso metalúrgico que contiene metales, cianuro y otros iones.

Es común que la concentración de cianuro libre en las canchas de relaves se vea reducida por la volatilización del HCN gaseoso, la formación de complejos o la precipitación.

No se cuenta con información que permita establecer fehacientemente el destino del HCN gaseoso en la atmósfera, se supone que se disipa a concentraciones inocuas, para ser finalmente oxidado a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) mediante radicales hidroxilos (Howard, 1991). Se ha sugerido que el cianuro puede ingresar en medios acuáticos desde la atmósfera; esto ayudaría a explicar la detección de altas concentraciones de cianuro en cuerpos cercanos de agua finalmente (Clark, 1991).

### 7.3.1 El Cianuro en Aguas Subterráneas

El cianuro forma complejos con una serie de metales. Las características de estabilidad y disociación de estos complejos varían considerablemente, tal como se discutió anteriormente. Diversos complejos de cianuro presentan distintos grados de movilidad en el agua subterránea, dependiendo del tipo, permeabilidad y composición química del suelo. Los complejos de cianuro de Cu, Co, Zn y Ni son relativamente móviles, a diferencia del Fe y el Mn los cuales por lo general forman complejos con movilidad baja a muy baja (Stanton y otros, 1986). En consecuencia, la formación de estos complejos resulta conveniente, con el fin de evitar la movilización del cianuro en el agua subterránea.

# Comportamiento y Destino del Cianuro

En condiciones apropiadas y en presencia de hierro, los iones de cianuro libre en equilibrio con complejos cianurados metálicos débiles puede reaccionar con el hierro, formando complejos fuertes tal como el ferrocianuro. Debido a que el complejo débil continua disociándose tratando de restablecer las condiciones de equilibrio, con el tiempo se formarán cantidades cada vez mayores de complejos de cianuro de hierro, por lo que el ion metálico ligado al complejo débil se precipita de la solución. Los complejos de cianuro y hierro existentes en el agua subterránea también se precipitan de la solución al reaccionar con otros metales presentes en el agua de subsuelo, tales como cobre o hierro. De este modo, se espera que las condiciones que favorecen la formación de complejos de hierro contribuyan a reducir la concentración total de cianuro en el agua del subsuelo.

En la Sección 2.2.2.4 se aborda en detalle el tema de la disociación e intercambio, recurriendo a datos experimentales acerca del tiempo necesario para que ciertos complejos de metales alcancen las condiciones de equilibrio establecidas en el Cuadro 2.3.

Meeussen y otros (1992) analizaron la estabilidad y la descomposición química de los complejos hierro-cianuro en el suelo, determinando que los porcentajes de descomposición fueron mucho más bajos que los esperados de acuerdo a los cálculos teóricos. Además, las concentraciones de cianuro libre fueron considerablemente inferiores a las previstas asumiendo condiciones de equilibrio.

En vista que la formación de complejos hierro-cianuro es lenta (Broderius, 1983), uno de los factores que afectan la reacción de intercambio iónico es el tiempo de retención del cianuro en el subsuelo. Los suelos con tiempos de retención prolongados atenuarán el cianuro de manera efectiva, mientras que los suelos con tiempos de retención cortos atenuarán el cianuro deficientemente. Los estudios realizados en columnas han confirmado estas predicciones. Al percolar soluciones de cianuro en suelos diferentes, la precipitación e inmovilización del cianuro en los suelos estuvo correlacionada con la formación de complejos de hierro (Sigma Resources and Golder Associates, 1981). En los estudios se llegó a determinar que los complejos de cianuro con cobre y níquel aparecen primero en los efluentes, seguidos por los complejos de hierro (Sigma Resources and Golder Associates, 1981; Chatwin, 1989).

La retención e inmovilización del cianuro en los suelos es un factor clave de la atenuación. Las características del suelo que contribuyen a la retención de cianuro libre disuelto o de los complejos de cianuro-metal incluyen la presencia de caolín, de arcillas con capacidad de intercambio aniónico y de óxidos de hierro y manganeso. Los suelos en donde las arcillas tienen una gran capacidad de intercambio de cationes tienden a presentar una baja capacidad de retención (Alesii y Fuller, 1976). Tal como era de esperarse en el caso de interacciones que involucran sólidos portadores de cargas positivas, los valores bajos de pH contribuyen a una mayor retención del cianuro.

Estudios sobre la atenuación del cianuro en tres subsuelos (Chatwin, 1989) indicaron que el feldespato y las arcillas pueden eliminar cerca de 0,05 mg de cianuro por gramo de mineral (130

mg de CN libre/kg). La adsorción de la materia orgánica del suelo dio también como resultado una atenuación significativa, se informó que 0,5 mg de cianuro libre habían sido adsorbidos por cada gramo de carbono orgánico.

Las características del suelo y los tiempos de retención desempeñaron un papel importante en una mina de Yukon (Canadá) que experimentaba problemas periódicos de filtración de soluciones que contenían cianuro (Higgs, 1991). Se encontró que la filtración en áreas con bajos contenidos de limo contenía niveles elevados de cianuro, indicando que el tiempo de retención en estas zonas era inadecuado para atenuar el cianuro.

Otro factor que puede contribuir a la atenuación del cianuro en el agua subterránea es la volatilización a partir de los suelos y del agua subterránea. En el caso de los suelos, el proceso de volatilización es complejo; por añadidura, se ve afectado por diversas variables, tal como se detalla a continuación:

- solubilidad del cianuro
- presión de vapor del HCN
- concentración de cianuro libre
- contenido de agua en el suelo
- propiedades de adsorción del suelo
- porosidad
- contenido de materia orgánica
- densidad y contenido de arcilla
- condiciones atmosféricas, tales como presión barométrica, humedad y temperatura (Chatwin, 1989).

Chatwin (1989) determinó en forma empírica la magnitud de distribución del cianuro (como HCN) entre las fases de solución y gas para varios suelos no saturados. Los coeficientes de distribución resultantes (KAW) fluctuaban entre  $2.2 \times 10^{-3}$  y  $1.3 \times 10^{-2}$  (promedio  $6 \times 10^{-3}$ ). Concluyó que la migración del HCN a través del suelo no saturado se producía mayormente a través de la difusión de gas y que la volatilización del HCN a partir del suelo no saturado podría ser responsable hasta del 10% de las pérdidas totales (Chatwin, 1989). Otros estudios encontraron que la volatilización del cianuro era mínima (Hackl y Beattie, 1991), sugiriendo que este proceso puede ser influenciado por el diseño del experimento.

La formación de tiocianato en los suelos (y en pilas) depende de la presencia de sulfuros y de óxidos de azufre (Smith y Struhsacker, 1988). Se puede llegar a retener cantidades significativas de tiocianato en los suelos mediante la formación de complejos de hierro insolubles. Del mismo modo, la oxidación química a cianato puede ser significativa en el suelo, particularmente en la presencia de arcillas y cobre (Chatwin, 1989; Hackl y Beattie, 1991).

Es posible lograr reacciones de hidrólisis/saponificación entre el cianuro y el  $H_2O$  a un pH bajo y en condiciones anaeróbicas, no obstante se las considera demasiado lentas como para desempeñar un papel importante en la atenuación del cianuro.

Con frecuencia se ha sugerido que la biodegradación desempeña un papel preponderante en la remoción del cianuro del suelo. Estudios realizados en columnas de suelos, no llegaron a determinar la contribución de la degradación microbiana en la eliminación del cianuro; sin embargo, el programa experimental no había sido diseñado para evaluar adecuadamente esta actividad (Thompson, 1991). Aunque se han llegado a aislar a los microorganismos del suelo que degradan cianuro libre y complejos cianurados metálicos (Betts y otros, 1979; Silva-Avalos y otros, 1990), la contribución de la actividad microbiana en la degradación del cianuro en los suelos sigue siendo poco clara. La limitada presencia de nutrientes, el fósforo en particular, podría restringir la actividad de los degradadores de cianuro. Se puede esperar bajas concentraciones de fósforo disponible en los sedimentos, especialmente cuando los niveles de aluminio en la parte superior de las aguas es alto (Mudder, 1991). La biodegradación del cianuro en los suelos también puede estar limitada por la disponibilidad del oxígeno.

### 7.3.2 El Cianuro en Aguas Superficiales

Pocos estudios documentan el destino del cianuro que ingresa al ambiente acuático como resultado de las actividades mineras. Una revisión de los datos biológicos y de calidad del agua de los sistemas acuáticos cercanos a varias minas encontró que los niveles de cianuro generalmente descienden a trazas a pocos kilómetros de la mina (Melis y otros, 1987). Un estudio del Flat River, N.W.T., indicó que los niveles de cianuro, medidos como cianuro total, descendían entre 0.05 y 0.25 mg/L cerca de la mina a trazas a 5 y 9 km de la fuente (Moore, 1980).

Un estudio sobre los índices de remoción de cianuro de los ríos concluyó que el mecanismo predominante para la eliminación del cianuro libre es la volatilización a la atmósfera (Chester Engineers, 1977). Los mecanismos de degradación natural tratados en la Sección 6.6 influirían también el comportamiento del cianuro en el agua superficial. Se estima que es poco significativa la adsorción del cianuro libre en sedimentos (Leduc y otros, 1982). No se ha evaluado la degradación microbiana del cianuro libre en los ríos y arroyos. Existen indicios de que pueda producirse ingestión de cianuro libre por parte de la vegetación ribereña (Howe y Noble, 1985); sin embargo, esto no ha sido suficientemente documentado.

Es probable que el cianuro proveniente de la actividad minera llegue a las aguas superficiales bajo la forma de complejo metálico. Los complejos disueltos se disocian en las aguas receptoras, liberando el cianuro libre, el cual puede luego volatilizarse. Del mismo modo, pueden existir compuestos de cianuro bajo la forma de coloides estables (Higgs, 1991) que resisten la precipitación y se desplazan a lo largo de grandes distancias en las aguas superficiales.



El efecto del cianuro libre liberado de complejos débiles puede ser poco significativo, si es que la volatilización evita la acumulación de cantidades significativas. Sin embargo, los metales asociados que permanecen en solución pueden llegar a acumularse en sedimentos. En varias minas de Canadá las descargas que contienen antimonio, arsénico, zinc y cobre han tenido efectos significativos a largo plazo sobre los peces y fauna béntica de los sistemas acuáticos cercanos (Melis y otros, 1987). Ninguno de los estudios que informaba sobre niveles elevados de metales en los sedimentos indicaron la presencia de cianuro, reforzando la creencia de que el cianuro no se acumula en sedimentos.

Aunque los complejos de cianuro y hierro por lo general son sumamente estables, las pruebas de laboratorio han demostrado que estos se disociarán rápidamente al ser sometidos a la acción de la radiación ultravioleta y luz solar (Broderius y Smith, 1980; Clark y otros, 1984; Meeussen y otros, 1992). No está claro si este fenómeno es significativo en la naturaleza, debido a que el índice de volatilización del cianuro libre puede exceder el índice de fotólisis. Ferguson (1985) presentó información inédita que demuestra que la descomposición fotolítica de los complejos de cianuro (0,064 a 0,087 mg/l de cianuro total) produjo niveles elevados de cianuro libre (0,0036 a 0,020 mg/l de cianuro) en Ladner Creek (Canadá), luego de un derrame en Carolin Mines Ltd. en el mes de octubre de 1983. Derrames anteriores de cianuro en Ladner Creek tuvieron como resultado el envenenamiento de los peces por lo que se acusó e impuso sanciones contra Carolin Mines (Melis y otros, 1987). Debido a que la disociación está determinada por la intensidad de luz ultravioleta, la máxima disociación ocurrirá al mediodía en el verano y será mayor en agua cristalina y arroyos poco profundos.

Las tierras húmedas o pantanos son los únicos ecosistemas acuáticos con caudales relativamente bajos y un grado elevado de tratamiento biológico y capacidad de adsorción. Un estudio de los efluentes de dos plantas de procesamiento de minerales de oro en Saskatchewan (Canadá) durante el período de tratamiento de mayo a octubre, encontró que los pantanos redujeron consistentemente las concentraciones iniciales de cianuro dentro del rango de 2 a 22 mg/L en un 90% a 99%, (Gormely y otros, 1990). Se identificó la adsorción en los detritos orgánicos y la biodegradación del cianuro complejo como procesos de remoción en un estudio complementario que trataba sobre la degradación natural en presencia de sedimentos en lagos naturales (Higgs, 1992).

De las canchas de relaves también puede descargarse, el cianato, tiocianato y amoníaco. Aunque son menos tóxicos que el cianuro libre, estos productos asociados, dependiendo de sus concentraciones y las condiciones específicas del lugar, pueden tener efectos nocivos en los recursos acuíferos aguas abajo. Si bien a la fecha no se ha podido obtener evidencia de dichos efectos, existe una preocupación por el amoníaco que resulta sumamente tóxico para los peces (véase Sección 5.0).

## 7.4 Destino y Comportamiento en las Canchas de Relaves Clausuradas y Pilas Abandonadas

Se han efectuado muy pocos estudios sobre el destino de los residuos de cianuro en los sólidos de relaves. Un informe de Mehling y Broughton (1989) sugirió que la mayor parte del cianuro existente en los sedimentos estaba presente bajo la forma de complejos estables de hierro. Algunos de los datos de su estudio podrían ser interpretados como indicadores de que una columna de cianuro estaba migrando hacia abajo en los sólidos de relave. Los estudios de Hendrix y otros (1987) en la Universidad de Nevada-Reno sugirieron que los complejos de hierro-cianuro precipitados pueden ser aún más estables que lo sugerido por las constantes de disociación obtenidas experimentalmente. Este hallazgo fue confirmado recientemente por los estudios teóricos y de aguas subterráneas conducidos por Meeussen y otros, (1992).

La consideración de los diagramas de Eh-pH sugeriría también que los complejos de ferrocianuros y ferricianuros deberían permanecer estables en los sólidos del relave (Chatwin, 1989). Los diagramas de Eh-pH establecen que los complejos de cianuro y hierro solamente se desestabilizarían si el agua retenida en los poros se volviera más ácida ( $\text{pH} < 6.5$ ).

En Dakota del Sur (Estados Unidos) se ha generalizado la práctica de neutralización de relaves de las instalaciones de lixiviación en pilas. Se utiliza peróxido de hidrógeno y agua dulce para lavar los materiales disueltos. Un ciclo de neutralización toma normalmente de cuatro a nueve semanas, dependiendo mayormente del tamaño de la pila (Durkin, 1991a). Se puede sospechar que ciertas áreas de una pila podrían ser relativamente impermeables y mantener niveles relativamente altos de cianuro debido a que son inaccesibles a la solución de enjuague. El muestreo intensivo de pilas neutralizadas no reveló «puntos críticos», lo que indica que el tratamiento fue generalmente uniforme a través de la pila (Durkin, 1991b; Schafer y Van Zyl, 1991).

El objetivo del proceso de neutralización es reducir las concentraciones de los compuestos disueltos en el efluente de la pila o del agua retenida en los poros hasta llegar a obtener los valores estándar correspondiente al agua potable. Se monitorearon los siguientes parámetros: cianuro total y disociable con ácido débil, pH, Na, Cl,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Se, Ag y Zn.

Cuando no se puede cumplir con los criterios para el tratamiento, se establecen criterios específicos al lugar. La experiencia ha demostrado que cuando el cianuro disociable con ácido débil alcanza 0.5 mg/L, se reduce también la concentración de los parámetros a niveles satisfactorios (Durkin, 1991a). Sin embargo, se detectaron mayores niveles de contaminantes (cianuro disociable con ácido débil) cerca de depósitos de minerales lixiviados, lo cual sugiere que el procedimiento y muestreo para determinar la eficacia del proceso necesita un mayor perfeccionamiento.

El tratamiento biológico para la oxidación del cianuro residual contenido en las pilas de mineral ya tratado es una tecnología emergente. Las pruebas de campo han demostrado que este proceso es efectivo y competitivo en términos de costo frente al proceso de tratamiento químico (Thompson, 1992).



## CAPITULO 8.0 PLANEAMIENTO Y EVALUACION

### 8.1 Evaluación del Impacto Ambiental

La recopilación de información conducente a la preparación del estudio de impacto ambiental (EIA) del proyecto, debe comenzar en las etapas iniciales de evaluación del proyecto.

Una de las primeras etapas es la evaluación del medio ambiente receptor. Aquí se incluye la determinación de la línea de base referida a los recursos hidrobiológicos, hidrológicos y la calidad del agua. Si es posible contar con estos datos en las etapas preliminares de evaluación del proyecto, será posible analizar los procesos metalúrgicos y las alternativas para el almacenamiento de relaves, por cuanto el planeamiento y desarrollo de una mina es un proceso iterativo, en el que se desarrollan diseños (por ejemplo para el procesamiento del mineral o para el almacenamiento de los relaves), a medida que se recolectan los datos y se completan los estudios.

El Ministerio de Energía y Minas del Perú a través de la «Guía Para Elaborar Estudios de Impacto Ambiental» (Lima 1994) ha establecido los lineamientos para la realización de los EIA. Para el caso de un proyecto en el que se utilizara cianuro, el diagrama de flujo que se presenta en la Figura 8.1 muestra los principales aspectos que deberán tomarse en cuenta.

En este capítulo se examinarán las etapas que llevan a la selección del proceso metalúrgico, la predicción de la calidad del agua de los efluentes y, en términos generales, la elaboración de un EIA.

#### 8.1.1 Evaluación Metalúrgica

Las pruebas metalúrgicas pueden efectuarse en diversas etapas del desarrollo del proyecto, dependiendo de la complejidad del mineral y la geología del lugar.

Las pruebas se realizan con compósitos representativos obtenidos de los testigos recolectados durante la exploración. Los resultados son utilizados para proyectar recuperaciones, tonelajes, leyes y determinar si se justifica la realización de más exploraciones. El propósito de las pruebas metalúrgicas es garantizar la selección de los procesos unitarios más apropiados (como separación gravimétrica, flotación, CIP, CIL, Merrill Crowe u oxidación a presión) para el tratamiento de los minerales.

#### 8.1.2 Evaluación Preliminar del Tratamiento de Efluentes

Las pruebas preliminares para el tratamiento de efluentes podrán realizarse con residuos de las pruebas metalúrgicas para obtener parámetros tales como costos del tratamiento, la calidad del

agua reciclada y la calidad proyectada del efluente final. Las pruebas se realizan luego que se ha establecido el diagrama de flujo básico de la planta, pudiendo incluir diversos tipos de aguas residuales generadas a partir de las pruebas metalúrgicas: pulpas de relaves CIP, solución gastada de purga y la simulación del reciclaje de aguas provenientes de las canchas de relaves. Los datos resultantes se utilizarán en la siguiente etapa de la evaluación del impacto ambiental.

### **8.1.3 Evaluación y Selección de las Alternativas de Almacenamiento de Relaves y Reciclaje del Agua**

Durante esta etapa se evalúa la configuración completa del tratamiento de residuos, con el fin de seleccionar procesos adecuados y específicos para la planta. Pueden utilizarse diversas alternativas de tratamiento de efluentes tales como la degradación natural, oxidación química o combinaciones de ambos.

Una configuración común consiste en descargar los relaves provenientes de la planta en una cancha de grandes dimensiones, recuperar y reciclar el rebose, tratando el exceso para eliminar el cianuro y metales antes de su descarga. Esta configuración aprovecha la degradación natural del cianuro, así como la separación de sólidos que tiene lugar en la cancha.

### **8.1.4 Programa de Planta Piloto**

Las pruebas piloto se efectúan para evaluar detalladamente los procesos metalúrgicos y de tratamiento de residuos seleccionados en las pruebas preliminares para predecir la calidad de los efluentes finales.

Sin embargo, las pruebas-piloto por sí solas, no pueden simular la operación del sistema de tratamiento a una escala real. Sus resultados deberán ser complementados con datos provenientes de otras plantas semejantes, con el fin de ajustar la estimación de la calidad del efluente final.

### **8.1.5 Balance de Agua**

La predicción exacta del balance de agua forma parte de la evaluación de impacto ambiental. Resulta especialmente importante para una configuración en la que se incluye la descarga de relaves en una cancha y el reciclaje de la solución sobrenadante para uso en la planta.

Los cálculos del balance de agua son complejos y están propensos a errores debido a la cantidad de variables y supuestos que implican, como se señala en la Sección 8.3. En algunas áreas el balance neto podría incluso ser positivo debido a las precipitaciones pluviales y la filtración/infiltración hacia la cancha de relaves.

## 8.1.6 Cargas de Contaminante

Los estimados de carga (masa) de contaminante son obtenidos al combinar la predicción de calidad del efluente con la predicción del balance de agua.

## 8.1.7 Predicción de la Calidad del Agua del Cuerpo Receptor

A partir de los datos obtenidos en las etapas previas, se prepara una estimación de la calidad del agua del cuerpo receptor utilizando la información disponible acerca de la calidad y las características hidrológicas de las aguas superficiales obtenidas a partir de los estudios de referencia.

## 8.1.8 Evaluación de Impacto Ambiental

La estimación final de la calidad del agua del cuerpo receptor se combina con los datos sobre sensibilidad y el tipo de recursos presentes en el cuerpo receptor, con el fin de completar la evaluación del posible impacto ambiental del proyecto.

## 8.2 Evaluación de los Riesgos

La evaluación de los riesgos ambientales es parte sustancial de la evaluación de la factibilidad de un proyecto, particularmente en la etapa de diseño preliminar. Puede también ser usada en el desarrollo de las planes de contingencia correspondientes.

El riesgo puede definirse como la posibilidad de que ocurra un accidente, pérdida o daño. El anticipar un riesgo es una evaluación basada en la frecuencia con la que puede ocurrir una falla y de la probable gravedad del efecto resultante (McCormick, 1981).

En los últimos años se han desarrollado varios métodos de análisis de decisiones y evaluación de riesgos con el fin de evaluar proyectos geotécnicos y de ingeniería. Sin embargo, la utilización de estas técnicas para evaluar los riesgos ambientales en la etapa de planeamiento de proyectos es bastante novedosa. La aplicación de la metodología para el manejo de riesgos ambientales aplicada a la disposición del desmonte proveniente de una mina a tajo abierto fue recientemente presentada por Kent y otros (1992).

El proceso de evaluación de riesgos posibilita la evaluación sistemática de los riesgos involucrados, explícitos e implícitos.

Esta evaluación puede ser llevada a cabo por un equipo multidisciplinario de profesionales expertos en diseño de represas, tratamiento de residuos o evaluación de recursos hidrobiológicos, por ejemplo.

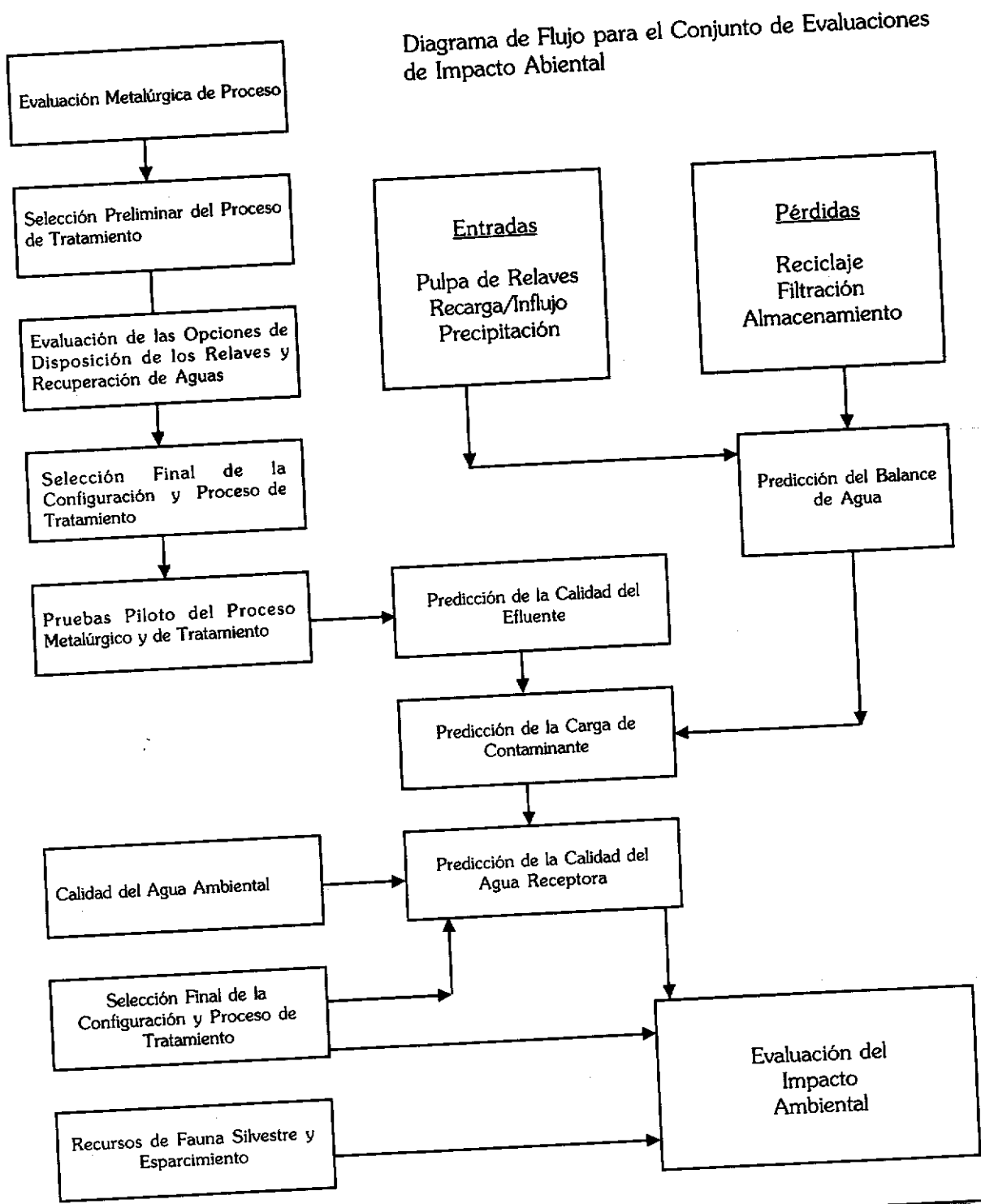
# Planeamiento y Evaluación

Todas las contingencias posibles en cada área particular son identificadas. A cada contingencia posible se le asigna una probabilidad de ocurrencia y un grado dentro de una escala de severidad. Una vez completada la evaluación de riesgos, podrán prepararse planes de contingencia para aquellas situaciones cuya probabilidad de ocurrencia es razonablemente alta y/o que tendrían un grave impacto en caso de que se produjese.

Las metodologías para efectuar evaluaciones de riesgos son señaladas por McCormick (1981), así como por Cohrssen y Covello (1989). Cabe resaltar que algunas técnicas descritas por dichos autores no son aplicables para la evaluación de riesgos ambientales en la etapa de diseño conceptual y son difíciles de implementar en los proyectos mineros, cuya duración es relativamente corta. La evaluación de riesgos del proyecto Cinola Gold, constituye una buena referencia preparada por Rescan Environmental Services Ltd. (1988), por encargo del Comité de Dirección del Desarrollo de la Minería de British Columbia (Canadá), este estudio es un ejemplo de una evaluación de riesgos emprendida en la etapa de diseño conceptual de un proyecto minero.

El planeamiento conducente a la evaluación de los riesgos es un aspecto cada vez más importante del desarrollo de los proyectos. Dos aspectos importantes en que el planeamiento se aplica al inicio de un proyecto son el cierre de operaciones y el balance de agua. Los planes de contingencia son también necesarios para el caso de derrames y otras emergencias. Los principios a tener en consideración al desarrollar los planes de contingencia para estos problemas son explicados en las secciones subsiguientes.

**Figura 8.1**  
**Diagrama de Flujo de la Evaluación de Impacto Ambiental para un Proyecto que Involucra el Uso de Cianuro**





# Referencias y Bibliografía

- Heinen, H.J., D.G. Peterson y R.E. Lindstrom. 1978. Processing Gold Ores Using Heap Leach-Carbon Adsorption Methods. Washington: Ministerio del Interior, Bureau de Minas IC 8770.
- Higgs, T.W. 1990. «Evaluation of Copper in Treatment Plant Effluent», preparado para Canamax Resources Inc.
- IEC Ltd. 1980. «Fate of Thiocyanate in the Aquatic Environment», informe preparado para Environment Canada, Ottawa.
- Latimer, W.M. 1952. «Oxidation Potentials, 2da. ed.» Prentice-Hall, N.J., USA.
- Leduc, G., R.C. Pierce e I.R. McCracken. 1982. «The Effects of Cyanides on the Aquatic Organisms with Emphasis upon Freshwater Fishes. National Research Council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality. NRCC 19246, Ottawa, ON.
- Liptrot, G.F. 1971. Modern Inorganic Chemistry. Londres: Mills & Boon Limited.
- Lorosch, J., G. Vickell y R. Norcross. 1990. Peroxide Assisted Leach Optimization of Cyanidation Process Chemistry. Presentado en el Canadian Mineral Processors Annual Meeting, 13-14 de diciembre de 1990, Vancouver, B.C.
- Madeley, W.D. 1991. Teck Corp., Información personal.
- McClelland, G.E., D.L. Pool, A.H. Hunt y J.A. Eisele. 1985. Agglomeration and Heap Leaching of Finely Ground. Precious-Metal-Bearing Tailings. Washington: Ministerio del Interior de los Estados Unidos, Bureau de Minas, IC 9034.
- Napier, W. 1991. International Corona Corporation, Información personal.
- Resnick, J.D., W.A. Moore y M.B. Ettinger. 1958 «Behavior of Cyanates in Polluted Water», Ind. Eng. Chem. 50: 71-72.
- Schmidt, J.W., L. Simovic y E. Shannon. 1981. «Natural Degradation of Cyanides in Gold Mill Effluents». Presentado en el Seminario: Cyanide in Gold Mining, Ene. 1981, Ottawa.
- Scott, J.S. 1989. «An Overview of Gold Mill Effluent Treatment». Seminario: Gold Mill Effluent Treatment Proceedings, Feb. 15-16, 1989. Vancouver, B.C., y Mar. 22-23, 1989, Mississauga, Ontario.
- Scott, J.S., y J.C. Ingles. 1981. «Overview of Cyanide Treatment Methods». Presentado en el Seminario Cyanide in Gold Mining, Ene. 1981, Ottawa.
- Sharpe, A.G. 1976. The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals. New York: Academic Press Inc.

U.S Public Health Service. 1989. «Toxicological Profile of Cyanide» preparado por: Agency for Toxic Substances and Disease Registry for E.P.A., Washington, D.C. ATSDR/TP-88/12.

Vickell, G.A., D.T. Davies y R. Gec. 1989. «Hydrogen Peroxide Treatment of Gold Mill Wastes». Seminario: Gold Mining Effluent Treatment Proceedings, Feb. 15-16, 1989, Vancouver, B.C., y Mar. 22-23, 1989, Mississauga, Ont.

Wastard Limited sin fecha. «Cyanate Toxicity, Treatment and Analyses».

Wyllie, R.J.M. 1987. «Cyanostat: At Last a New Online Control for Precious Metals Leach Plants». E&MJ, Ene. 1987, 32-33.

### **Capítulo 3**

#### **Seguridad e Higiene Industrial**

Cole, K.A., y A. Kirkpatrick. 1983. «Cyanide Heap Leaching in California.» California Geology 36(9), Septiembre, 187-194.

Degussa, AG. sin fecha. Sodium Cyanide, Potassium Cyanide Properties, Reactions, Handling. Frankfurt: Degussa AG.

Du Pont Company. 1990. Sodium Cyanide Properties, Uses, Storage, and Handling. Wilmington: E.I. Du Pont de Nemours & Co. (Inc.).

Hazardous Products Act. 1985. Canada. R.S.C. 1968-69, c. H-3, modificada en 1985.

Hooker Chemical Corporation. 1965. Hooker Chlorine.

Ministry of Energy, Mines, Petroleum Resources (MEMPR). 1990. Health, Safety and Reclamation Code for Mines in British Columbia. Victoria: British Columbia, Mineral Resources Division, Inspection and Engineering Branch.

Spill Reporting Regulation. 1990. Waste Management Act. B.C. Reg. 263/90, O.C. 1223/90.

Transport Canada. 1990. Handling, Offering for Transport and Transporting Dangerous Goods. Ottawa: Minister of Supply and Services Canada Cat. No. T44-3/17-1990.

Transport Canada. 1991. Guide to Canadian Transportation of Dangerous Goods Act and Regulations, ICC International Compliance Centre Ltd.

Union Carbide. 1988. Sulphur Dioxide Material Safety Data Sheet E-4655-A.

**Capítulo 4**  
**Medición del Cianuro**

- Amore, F. 1979. Good Analytical Practices. *Anal. Quím.* **51**: 1105A - 1110A.
- APHA. 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Assn., Washington, D.C., 17ma. edición.
- ASL Ltd. 1991. Internal Unpublished Documento. ASL Analytical Service Laboratories Ltd. Vancouver, B.C. V5L 1K5.
- ASTM. 1984. Annual Book of ASTM Standards. Sección 11, Water and Environmental Technology. 11.01 Water (II). Methods D2036-82.
- ASTM. 1985. Annual Book of ASTM Standards. Sección 14.01. Method D4282-83.
- B.C. MOE. 1990. British Columbia Ministry of Environment, Schedule Environmental Data Quality Assurance Regulation. B.C. Reg. 301/90.
- CMA. 1990. Quantitation/Detection Limits for the Analysis of Environmental Samples. Preparado por: Chemical Manufacturing Association, Washington, D.C., y presentado en la 13ra Conferencia Anual de la EPA sobre: Analysis of Pollutants in the Environment. Mayo 1990. Norfolk, VA.
- Conn, K. 1981. Cyanide analysis in mine effluents. Presentado en el Seminario: Cyanide and Gold Mining Industry, Ottawa, Ontario, Ene. 22-23, 1981.
- Dux, J.P., y R.F. Stalzer. 1988. Managing Safety in The Chemical Laboratory, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Ecological Analysts Inc. 1979. Cyanide: An overview and analysis of the literature on chemistry, fate, toxicity, and detection in surface waters. Ecological Analysts, Towson, Maryland. 83 pp.
- Glaser, J.A., D.L. Foerst, G.D. McKee, S.A. Quave y W.L. Budde. 1981. Trace analysis for wastewaters. *Env. Sci. Tech.* **15**: 1426-1435.
- Goulden, P., B. Afghan y P. Brooksbank. 1972. Detemination of nanogram quantities of simple and complex cyanides in water. *Anal. Chem.* **44**: 1845-1850.
- Higgs, T.W. 1991. T.W. Higgs Associates Ltd., Vancouver, B.C. Información personal.
- International Air Transport Association. 1991. Dangerous Goods Regulations. Montreal-Geneva.
- Keith, L.H. 1990. Environmental Sampling: A Summary. *Environ. Sci. Technol.* **24**: 610-617.
- Keith, L.H., W. Crummet, J. Deegan Jr., R.A. Libby, J.K. Taylor y G. Wentler. 1983. Principles of Environmental Analysis. *Anal. Quím.* **55**: 2210-2220.
- Kelada, N.P., D.T. Lordi y C. Lue-Hing. 1976. Cyanide species methodology in water, wastewater, and sediments. pp. 73-83. En: Advances in automated analysis. Congr. Internac. Technicon. Vol. 2.

# Referencias y Bibliografía

Kirchmer, C.J., R.F. Weston y W. Chester. 1983. Analytical quality control in water analyses. *Env. Sci. and Tech* **17**: 174A-181A.

Lachat instruments. 1990. Data from the Distillation of Cyanides and Phenolics in Environmental Samples using the Micro-Distillation System. Milwaukee, Wisconsin.

Lambert, J.L., J. Ramasamy y J.V. Paukstelis. 1975. Stable reagents for the colorimetric determination of cyanide by modified Konig reactions. *Anal. Quím.* **47**: 916-918.

Leduc, G., R.C. Pierce e I.R. McCracken. 1982. The effects of cyanides on aquatic organisms with emphasis upon freshwater fishes. National Research Council of Canada, Publ. NRC 19246. 139 pp.

Maynard, A.W. 1990. Environmental Tests: Are They Valid? *Chemtech* **20**: 151- 155.

Maynard, A.W., P.M. Chapman y S.F. Cross. 1986. Evaluation Study of the Inland Waters Directorate Database for Total Cyanide Measurements in Western Canada and the Analytical Methodology Used to Derive this Database. Environment Canada, Regina, Saskatchewan.

Nonomura, M. 1987. Indirect Determination of Cyanide Compounds by Ion Chromatography with Conductivity Measurement. *Anal. Chem.* **59**: 2073-2076.

Ontario MOE. 1990. Interlaboratory Study 90-1. Ontario Ministry of Environment, Laboratory Services Branch Quality Assurance Unit, Rexdale, Ontario M9W 5L1.

Ricotta, F. 1975. Determination of free Cyanide. SLM 1387 (del Memo D75-8). Copia obtenida de Homestake Mining Co.

Rosentreter, J.J y R.K. Skogerboe. 1991. Trace Determination and Speciation of Cyanide Ion by Atomic Absorption Spectroscopy. *Anal. Chem.* **63**: 682-688.

Sax, I.N., y R.J. Lewis, Fr. 1986. Rapid Guide to Hazardous Chemicals in the Work Place, Van Nostrand Reinhold Company, New York.

Smith, D.L, J.N. Seiber y G.E. Schweitzer. 1988. Principles of Environmental Sampling. American Chemical Society, Washington, DC.

Stricoff, R.S. y D.B. Walters. 1990. Laboratory Health and Safety Handbook, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. Toronto.

Taylor, J.K. 1983. Validation of analytical methods. *Anal. Chem.* **55**: 600A.

Taylor, J.K. 1985a. Libro para Usuarios del SRM. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards. Gaithersburg, Maryland.

Taylor, J.K. 1985b. Principles of quality assurance of chemical measurements. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards. Gaithersburg, Maryland.

The Gold Processor's Working Group, 1982. A Report on the Analytical Sub Group, Ottawa, Oct. 1982.

Transport Canada. 1991. Guide to Canadian Transportation of Dangerous Goods Act and Regulations, ICC International Compliance Centre Ltd.

U.S. EPA. 1985. National Primary Drinking Water Regulations; volatile synthetic organic chemicals; final rule and proposed. U.S. EPA, 40 CFR Partes 141 y 142.

U.S. EPA. 1990. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Volumes IC y II: SW-846, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC 20460.

Winters, J. 1991. U.S. EPA Cincinnati Research Lab., Información Personal.

Youden, W.J. y E.H. Steiner. 1975. Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA.

## Capítulo 6

### Tecnología del Tratamiento del Cianuro

Brodie, J.B. 1982. «Alkaline Chlorination of Gold Mill Effluents», presentado en la 49na Conferencia Anual del PNPCA y la Conferencia Anual de BCWWA, noviembre de 1982. Vancouver, B.C.

Canviro Consultants. 1988. «Evaluation of the Full Scale Inco SO<sub>2</sub>-Air System Treating Gold Mill Effluent at Carolin Mines for the Removal of Cyanide and Associated Metals from Gold Milling Effluents at McBean Mine», informe preparado para Environment Canada, Burlington, Ontario.

Carnahan, T. 1992. U.S. Bureau of Mines Research Center, Reno, NC. Información personal.

Devuyst, E.A., A. Mosoiu y E. Krause. 1982. «Oxidizing Properties and Applications of the SO<sub>2</sub>-Air System», Proc. 3er. Simposio Internacional sobre Hidromet. TMS AIME.

Du Pont Company. 1990. Sodium Cyanide Properties, Uses, Storage, and Handling. Wilmington: E.I Du Pont de Nemours & Co. (Inc.)

Eccles, A.G. 1976. «Pollution Control at Western Mines at Western Mines Myra Falls Operations», presentado en la Reunión del CIMM Distrito 6, Oct. 1976.

Gold Mining Effluent Treatment Seminar Proceedings. 1989. Organizado por Environment Canada., Mining Association of B.C., B.C. Ministry of Energy Mines and Petroleum Resources y B.C. Environment, Vancouver, B.C., Feb. 15-26, 1989, y Mississauga, Ont. Mar. 22-23, 1989.

Higgs, T.W. 1989. Natural Degradation Program, informe preparado por T.W. Higgs Associates Ltd. para Canamax Resources Inc., Ketz River Mine, Yukon.

IEC Ltd. 1979, «Factors Affecting Natural Degradation of Free and Metal-Complexed Cyanides from Gold Mill Effluents», informe preparado para Fisheries y Environment Canada, Burlington, Ont.

Ingles, J.C. y J.S. Scott. 1981. Overview of Cyanide Treatment Methods. Presentado en el Seminario Cianuro - Efluentes de Molino de Oro, 22 de enero, 1981, Ottawa, Ont.

Ingles, J.C., y J.S. Scott. 1987. State-of-the-art of processes for the treatment of gold mine effluents. Mining, Mineral and Metallurgical Processes Division, Industrial Programs Branch, Environmental Protection Programs Directorate.

Kidby, K.D., A.L. Huber y B.E. Holbein. 1989. «Cyanide Recovery in Pulp». Seminario sobre Procedimientos de Tratamiento de Efluentes de Molinos de Oro, 15-16 de febrero de 1989, Vancouver, B.C. y 22-23 de marzo, 1989, Mississauga, Ont.

Knorre, K., y A. Griffiths. 1984. «Cyanide Detoxification with Hydrogen Peroxide using the Degussa Process», presentado en la Conferencia sobre Cianuro y Medio Ambiente, Tucson, Arizona.

McNamara, V.N. 1989. «The AVR Process for the Cyanide Recovery and Cyanogen Control for Barren Recycle and Barren Bleed». Seminario sobre Procedimientos de Tratamiento de Efluentes de Molinos de Oro, 15-16 de febrero de 1989, Vancouver, B.C. y 22-23 de marzo, 1989, Mississauga, Ont.

Mudder, T.L. y J.L. Whitlock. 1983. «Biological Treatment of Cyanidation Wastewater», presentado en la 38va. Conferencia sobre Desechos... Industriales, Purdue, Univ. Lafayette, Ind.

Schmidt, J.W., L. Simovic y E. Shannon. 1981. «Natural Degradation of Cyanides in Gold Mill Effluents», presentado en el Seminario sobre Cianuro - Minería de Oro..., Ene. 1981, Ottawa, Ont.

Scott, J.S. 1989. «An Overview of Gold Mill Effluent Treatment». Seminario sobre Procedimientos de Tratamiento de Efluentes de Molinos de Oro, 15-16 de febrero de 1989, Vancouver, B.C. y 22-23 de marzo, 1989, Mississauga, Ont.

Simovic, L., y W.J. Snodgrass. 1989. «Tailings Pond Design for Cyanide Control at Gold Mills Using Natural Degradation». Seminario sobre Procedimientos de Tratamiento de Efluentes de Molinos de Oro, 15-16 de febrero de 1989, Vancouver, B.C. y 22-23 de marzo, 1989, Mississauga, Ont.

Vickell, G.A. 1991. Degussa Canada. Información personal.

Vickell, G.A., D.T. Davies y R. Gec. 1989. «Hydrogen Peroxide Treatment of Gold Mill Wastes». Seminario sobre Procedimientos de Tratamiento de Efluentes de Molinos de Oro, 15-16 de febrero de 1989, Vancouver, B.C. y 22-23 de marzo, 1989, Mississauga, Ont.

Zaida, A., J.W. Schmidt, L. Simovic y J. Scott. 1987. «The Art and Science of Treating Wastewaters from Gold Mines», presentado Canadian Mineral Processors, Conferencia Anual de Operadores, 20 de enero 1987, Ottawa, Ont.

Zaida, A., L. Whittle, T. Constable y S. Sewell. 1988. «Evaluation of Inco's SO<sub>2</sub>-Air Process for the Removal of Cyanide and Associated Metals from Gold Milling Effluents at McBean Mine», informe preparado por Wastard Limited para Environment Canada, Burlington, Ont.

## Capítulo 7

### Comportamiento y Destino del Cianuro en el Medio Ambiente

Alessi, B.A. y W.H. Fuller. 1976. The Mobility of Three Cyanide Forms in Soils. U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, EPA-600/9-76-015.

Betts, P.M., D.F. Rinder y J.R. Fleeker. 1979. Thiocyanate Degradation by an Arthrobacter. Proceedings of the North Dakota Academy of Science, 33, p.61.

Broderius, S.J. 1983. Determination of Molecular Hydrocyanic Acid in Water and Studies of the Chemistry and Toxicity to Fish of Metal-Cyanide Complexes. Tesis Ph.D., Oregon State University, Covallis, Oregon.

Broderius, S.J., y L.L. Smith, Jr. 1980. Direct photolysis of hexacyanoferrate complexes. Proposed application to the aquatic environment. U.S. EPA-600/3-80-003 50 pp.

CCREM. 1987. Canadian Water Quality Guidelines. Preparado por Task Force on Water Quality Standards para el Canadian Council of Resource and Environments Ministers, Ottawa, ON.

Chatwin, T.D. 1989. Cyanide Attenuation/Degradation in Soil. Resource Recovery & Conservation Company, R2C2, Salt Lake City, Utah.

Chester Engineers. 1977. Report on the Lower Monogahela River Study - Water Quality Conditions, Point and Non-Point Source Waste Loads and Waste Load Allocation, Vols. 1 y 2. Preparado paa el U.S. Steel Corp. Coraopolis. Pa. (Citado en Ecological Analysts Inc., 1979).

Clark, J.P. 1991. B.C. Ministry of Environment. Información personal.

Clark, M.J.P., H. Hansenn, G. Van Aggelen y S. Horvath. 1984. Acute Toxicity of Iron Cyanide Species to Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*) and to *Daphnia magna* under exposure to different light intensities. 11er Workshop Anual sobre Toxicidad Acuática, British Columbia Ministry of the Environment, Vancouver, B.C.

Durkin, T.V. 1991a. Neutralization of Spent Ore from Cyanide Heap Leach Gold Mine Facilities in the Black Hills of South Dakota - Current Practices and Requirements. Presentado en la 4ta. Conferencia Anual de AIME - Metales Preciosos, Septiembre de 1990. Lead, South Dakota.

Durkin, T.V. 1991b. South Dakota Department of Environment and Natural Resources, Pierre, South Dakota. Información personal.

Dutka, B.J. y E. Lewis. 1982. Cultivation of Cyanide Degrading Bacteria from Tailings Ponds. CCIW-IWD Report Series, Manuscript No. 34-AMD-5-81-BD.

Ecological Analysts Inc. 1979. Cyanide: An Overview and Analysis of the Literature on Chemistry, Fate, Toxicity and Detection in Surface Waters. Ecological Analysts, Towson, Maryland. 83 pp.

Ferguson, K.D. 1985. The Photolysis of Iron-Cyanide in a Stream Receiving Effluent from a Gold Cyanidation Mill. Informe no publicado, Dept. of the Environment, Environmental Protection Service, Pacific Region.

Fuller, W.H. 1984. Cyanide in the Environment with Particular Attention to the Soil. Presentado en la Conferencia sobre Cianuro y Medio Ambiente, 12 - 14 de diciembre, 1984, Tucson, Arizona.

Glynn, P. 1983. Cyanide Behavior in Groundwater Environments. Informe no publicado, University of Waterloo, Ontario.

Gormely, L., T.W. Higgs, R.U. Kistriz y A. Sobolewski. 1990. Assessment of Wetlands for Gold Mill Effluent Treatment. Gormely Process Engineering, Vancouver, B.C. 63 pp.

Hackl, R.P. y M.J.V. Beattie. 1991. Evaluation of Cyanide Attenuation by Sub-surface Materials from the Nickel Plate Mine Tailings Impoundment Area. Informe no publicado, Bacon-Donaldson, Richmond, B.C.

Hendrix, J., J. Nelson y M. Ahmadiantehrani. 1987. «Cyanide in Precious Metals Mill Tailings Impoundments», Reunión Anual AIME, 1987.

Higgs, T.W. 1991. T.W. Higgs Associates Ltd. Vancouver, B.C. Información personal.

Higgs, T.W. 1992. Evaluation of Chemistry and Behaviour of Copper in Gold Mill Effluent. Informe preparado para Carneco Corporation. 33 pp.

Howard, P.H. 1991. Handbook of Environmental Degradation Rates. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan

Howe, M., y D. Noble. 1985. Effect of Cyanide Residue on Vegetation Bordering a Black Hill Stream. Proc. S.D. Acad. Sci. 64: 112-122.

Jaeger, D., y E. Dotterweich. 1986. Reduction of Cyanides by the Nitrogenase Systems of Free-Living Diazotroph Bacteria in the Sediment of the River Alster, Hamburgo, Alemania. Archiv fur Hydrobiologie 107, pp. 249-260.

Knowles, C.J. 1976. Microorganisms and Cyanide. Bacterial Reviews, 40, pp. 652-680.



Knowles, C.J. y A. Bunch. 1986. Microbial Cyanide Metabolism. *Advances in Microbial Physiology*, 27, pp. 73-111.

Leduc, G., Pierce e I.R. McCracken. 1982. The Effects of Cyanides on Aquatic Organisms with Emphasis upon Freshwater Fishes. Ottawa: Publications, NRC/CNRD, Publication No. NRCC 19246 of de Environmental Secretariat.

Maynard, A.W., P.M. Chapman y S.F. Cross. 1986. Evaluation Study of the Inland Waters Directorate Database for Total Cyanide Measurements in Western Canada and the Analytical Methodology Used to Derive this Database. Environment Canada, Regina, Saskatchewan.

Meeussen, J.C.L., M.G. Kelzer y F.A.M. de Haan. 1992. Chemical Stability and Decomposition Rate of Iron Cyanide Complexes in Soil Solutions. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 26, No. 3.

Mehling, P., y L. Broughton. 1989. Fate of Cyanide in abandoned Tailings Ponds. Presentado en Gold Mining 89, Agosto de 1989, Halifax, Nova Scotia.

Melis, L.A., P.I. Tones y S.M. Swanson. 1987. Identification and Evaluation of Impacts resulting from the Discharge of Gold Mill Effluents. Informe preparado para Environment Canada. Proyecto No. MCEL - 133, DSS File No. 52SS.KE145-6-0945. 121 pp.

Moore, J.W. 1980. Seasonal and Species-dependent Variability in the Biological Impact of Mine Wastes in an Alpine River. *Bol. Environ. Contam. Toxicol.* 25: 524-529 (Citado en Leduc, 1982).

Mudder, T. 1991. Steffen Robertson y Kirsten, Seattle, Washington. Información personal.

Schafer, W.M., y D. Van Zyl. 1991. Cyanide Degradation Field Study of Spent Heap-Leach Ore at the Landusky Mine. *Heap and Dump Leaching* 6: 1-5.

Sigma Resources Consultants Ltd. y Golder Associates Ltd. 1981. Waste Management System, Tungsten, NWT. Resumen del Informe, SRCL 3258, para Canada Tungsten Mining Corporation Ltd.

Silva-Avalos, J., M.G. Richmond, O. Nagappan y D.A. Kunz. 1990. Degradation of the metal-cyano complex tetracyanonickelate (II) by cyanide-utilizing bacterial isolates. *Applied Environmental Microbiology* 56, pp. 3664-3670.

Singleton, H.J. 1986. Water Quality Criteria for Cyanide. Resource Quality Section, Water Management Branch, British Columbia Ministry of the Environment, Victoria, British Columbia.

Smith, A., y T. Mudder. 1991. The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes. Mining Journal Books Limited, London, U.K.

# Referencias y Bibliografía

Smith, A. y D.W. Struhsacker. 1988. Cyanide Geochemistry in an abandoned Heap Leach System and Regulations for Cyanide Detoxification. En: Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects, Van Zyl, Hutchinson and Kiel (eds.) Soc. of Mining Eng.

Speyer, M.R. y P. Raymond. 1986. The Acute Toxicity of Thiocyanate and Cyanate to Rainbow Trout. Department of Indian and Northern Affairs Canada, Ottawa, Ontario, Environmental Studies, No. 47, 27 pp.

Stanton, M.D., T.A. Colbert y R.B. Trenholme. 1986. Environmental Handbook for cyanide leaching Projects. Energy, Mining and Minerals Division, National Park Service, U.S. Dept. of the Interior. 57 pp.

Thompson, L. 1991. Gold Fields Mining Corp., Denver, Colorado. Información personal.

Thompson, L.C. 1992. Developments in Mine Waste Biotreatment Processes. En. Emerging Technologies for a Cleaner Environment. S. Chandler (Ed.) Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. Littleton C. pp. 197-205.

Weuffen, W., L. Bruegmann y B. Thuerkow. 1987. Analysis and Occurrence of Thiocyanate in the Marine Environment. Acta Hydrochim. Hydrobiol., 15, pp. 3-11.

## Capítulo 8

### Planeamiento y Evaluación

B.C. Ministry of Environment and Parks. 1989. Special Waste Regulation, Waste Management Act. B.C. Reg. 63/88 O.C. 268/88 Modificada el 20 de abril de 1989 B.C. Reg. 106/89.

Cohrssen, J.C. y V.T. Covello. 1989. Risk Analysis: A Guide to Principles and Methods for the Analysis of Health and Environmental Risks. U.S. National Technical Information Service.

Hardy BBT Ltd. 1987. «Reclamation Guidelines for Northern Canada», preparado para Indian and Northern Affairs Canada.

Kent, A., W. Roberds y D. Van Zyl. 1992. «Environmental Risk Management in Mine Development». Proc. 16to Simposio Anual sobre Reclamos de Minas...en B.C., 15-17 junio, 1992. Smithers, B.C.

McCormick, N.J. 1981. «Reliability and Risk Analyses», New York: Academic Press, 456 pp.

Ministry of Energy Mines and Petroleum Resources. 1983. «Guidelines for the Design, Construction, Operation and Abandonment of Tailings Impoundments.»

Rescan Environmental Services Ltd. 1988. «Cinola Gold Project, Qualitative Risk Assessment», preparado para British Columbia Mine Development Steering Committee.

## Capítulo 9

### Requerimientos de la Investigación y Desarrollo.

Higgs, T.W. 1991. Cooper in Gold Plant Effluent. Trabajo en realización. Cameco Corp. Saskatchewan.

## Anexo A

### Propiedades Físicas y Químicas

CRC. 1980. Handbook of Chemistry and Physics, 59na. ed. CRC Press Cleveland, Ohio. B-85-B-178. (citado en Leduc y otros, 1982).

Dean, J.A. 1973. (ed.) Lange's Handbook of Chemistry, 11ra. Edición. New York: McGraw Hill. (Citado en IEC Ltd., 1979).

Leduc, G., R.C. Pierce e I.R. McCracken. 1982. The Effects of Cyanides on Aquatic Organisms with Emphasis upon Freshwater Fishes. Ottawa: Publications, NRC/CNRD, Publication No. NRCC 19246 of the Environmental Secretariat.

## Anexo B

### Estabilidad de los Complejos de Cianuro

Dean, J.A. 1973. (ed.) Lange's Handbook of Chemistry, 11ra. Edición. New York: McGraw Hill. (Citado en IEC, 1979).

Garrels, R.M. y C.L. Christ. 1965. Solutions Minerals and Equilibria. San Francisco: Freeman, Cooper & Company, p. 62.

Higgs, T.W. 1990. Evaluation of Cooper in Treatment Plant Effluent, informe preparado por T.W. Higgs Associates Ltd. para Canamax Resources Inc., Ketz River Mine, Yukon.

Mirsch, E., 1964. «Zur analytischen bestimmung von cyaniden in Abwassern und Oberflachenwassern», Fortschr—Wassenchem Ihver. Grenzgeh, 1 120; (citado en Ecological Analysts Inc., 1979).

Smith, R.M., y A.E. Martell. 1976. Critical Stability Constants, Volume 4: Inorganic Complexes. New York: Plenum Press.

## Anexo C

### Información Suplementaria - Seguridad e Higiene Industrial

Du Pont Company. 1990. Sodium Cyanide Properties, Uses, Storage and Handling. Wilmington: E.I. Du Pont de Nemours & Co. (Inc.).

Ministry of Energy, Mines, Petroleum Resources (MEMPR). 1990. Health, Safety and Reclamation Code for Mines in British Columbia. Victoria: British Columbia. Mineral Resources Division, inspection and Engineering Branch.

Spill Reporting Regulation. 1990. Waste Management Act. B.C. Reg. 263/90, O.C. 1223/90.

Transport Canada. 1991. Guide to Canadian Transportation of Dangerous Goods Act and Regulations Mini Version 1991. Toronto: ICC International Compliance Centre Ltd.

## Anexo E

### Métodos de Evaluación de Toxicidad

Buikema, A.L., Jr. B.R. Niederlehner y J. Cairns, Jr. 1982. Biological Monitoring. Part IV - Toxicity Testing. Water Res. 16: 239-262.

Environment Canada. 1991. Biological Test Method: Acute Lethality Test Using Rainbow Trout. Environmental Protection Series, EPS 1/RM/9. Minister of Supply and Services Canada, Ottawa, Ont.

Hubert, J.J y E.M. Carter. 1989. PROBIT.EXE: A Program in Pascal for univariate probit analysis with exact confidence limits for LC<sub>50</sub>. Dept. of Math. and Stat., University of Guelph, Informe Técnico # 1989/212. 17pp.

Rand, G.M., y S.R. Petrocelli. 1985. Fundamentals on Aquatic Toxicology: Methods and Applications. Hemisphere Publishing Corporation, New York, NY. 666 pp.

Stephan, C.E. 1977. Methods for Calculating an LC<sub>50</sub>. En: F.L. Mayer y J.L. Hamelink (Eds.), Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation, ASTM STP 634. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. pp. 65-84.

U.S. EPA. 1989. Short Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms. Segunda Edición. EPA/600/4-89/001. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.

Devuyt, E.A., G. Robbins, R. Vergunst y B.R. Conard. 1989. «Inco's SO<sub>2</sub>-Air Cyanide Removal Process», Proceedings - 21era. Reunión Anual de los Procesadores de Mineral Canadienses, CIM, Ottawa, pp. 257-263.

# Referencias y Bibliografía

Ingles, J.C. y J.S. Scott. 1987. State-of-the-art of processes for the Treatment of Gold Mill Effluents. Mining, Mineral and Metallurgical Processes Division, Industrial Programs Branch, Environmental Protection Programs Directorate.

Wastart Ltd. 1991. «Evaluation of the Use of Hydrogen Peroxide for the Oxidation of Gold Mill Effluents», informe preparado por Wastart Limited para Environment Canada, Burlington, Ont.

Wilson, H.R. 1989. «Tailings Management Program - An Operating Success, Echo Bay's Lupin Mine». Gold Mill Effluent Treatment Seminar Proceedings, 15-16 de febrero de 1989, Vancouver,

## **Anexo F**

### **Casos Tipo**

Bergen, R.D. 1991. Canamax Resources Inc. Datos no publicados e información personal.

Canviro Consultants. 1988. «Evaluation of Full Scale Inco SO<sub>2</sub>-Air System Treating Gold Mill Effluent at Carolin Mines». Informe preparado por Environment Canada, Burlington. Ont.

B.C., y 22-23 de marzo de 1989, Mississauga, Ontario.

Wilson, H.R. 1991. Echo Bay Mines Ltd. Datos no publicados e información personal.

Zaida, A., L. Whittle, T. Constable y S. Sewell. 1988. «Evaluation of Inco's SO<sub>2</sub>-Air Process for the Removal of Cyanide and Associated Metals from Gold Milling Effluents at McBean Mine», informe preparado por Wastard Limited para Environment Canada, Burlington.

**ANEXO A**  
**PROPIEDADES QUIMICAS FISICAS**



## ANEXO A PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS

### Cuadro A.1

### Propiedades Químicas y Físicas de Algunos Compuestos de Cianuro y sus Derivados

Compuesto Solubilidad	Fórmula	Peso	S.G.	Punto de	Punto de	en agua (mg/L)
		Molecular (g)		Fusión °C	Ebullición °C	
cianuro de cadmio	$Cd(CN)_2$	165,45		d 200		$1,7 \times 10^4$
ferrocianuro de cadmio	$Cd_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	454,65				i
dihidrato de cianuro de cobalto II	$Co(CN)_2 \cdot 2H_2O$	147	1,872	-2H <sub>2</sub> O, 280	d 300	41,8
			(anhidro)			
ferricianuro de cobalto II	$Co_3[Fe(CN)_6]_2$	600,71				i
ferricianuro de cobalto II	$Co_2Fe(CN)_6 \cdot xH_2O$	218,017				
tiocianato de cobalto	$Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$	229,14		-3H <sub>2</sub> O, 105		
scianuro de cobre I	$CuCN$	89,56	2,92	473(in N <sub>2</sub> )	d	i
cianuro de cobre II	$Cu(CN)_2$	115,58		d		i
ferricianuro de cobre I	$Cu_3Fe(CN)_6$	402,57				i
ferricianuro de cobre II	$Cu_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 14H_2O$	866,74				i
ferricianuro de cobre II	$Cu_2Fe(CN)_6 \cdot xH_2O$					i
tiocianato de cobre II	$Cu(SCN)_2$	179,7		d 100	d	
cianógeno	$(CN)_2$	52,04	2,335 g/L	-27,5	-20,7	4500 mL/L
			(gas)			
cloruro de cianógeno	$CNCl$	61,47	1,186 g/L	-6	12,66	sl s
			(gas)			
cianuro de hidrógeno	$CN$	27,03	0,901 g/L	-14	26	vs
			(gas)			
tiocianato de hierro II	$Fe(SCN)_2 \cdot 3H_2O$	226,06			d	vs
tiocianato de hierro III	$Fe(SCN)_3$	230,09				vs
cianuro de plomo	$Pb(CN)_2$	259,23				sl s
ferricianuro de plomo	$Pb_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$	1135,55		-H <sub>2</sub> O, 100-	120d	sl s
ferrocianuro de plomo	$Pb_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	680,38		-H <sub>2</sub> O, 100		i
cianuro de mercurio II	$Hg(CN)_2$	252,63	3,996		d	$9,3 \times 10^4$
tiocianato de plomo	$Pb(SCN)_2$	323,35	3,82	d 190		$5 \times 10^2$
cianuro de níquel	$Ni(CN)_2$	110,75				i
tetrahidrato de cianuro de níquel	$Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$	182,81		-4H <sub>2</sub> O, 200	d	i
ferrocianuro de níquel	$Ni_2Fe(CN)_6 \cdot xH_2O$		1,892			i
cianuro de potasio	$KCN$	65,12	1,52	634,5		$5 \times 10^5$
cianoargentato I de potasio	$K[Ag(CN)_2]$	199,01	2,36			$2,5 \times 10^5$
ferricianuro de potasio	$K_3Fe(CN)_6$	329,26	1,85	d		$3,3 \times 10^5$



# Anexo A

## Cuadro A.1

### Propiedades Químicas y Físicas de Algunos Compuestos y sus Derivados (Continuación)

Compuesto	Fórmula	Peso Molecular (g)	SG.	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C	Solubilidad en el agua (mg/l)
ferrocianuro de potasio	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	422,41	1,85	-3H <sub>2</sub> O, 70	d	$2,78 \times 10^5$
tiocianato de potasio	KSCN	97,18	1,886	173,2	d 500	$1,77 \times 10^6$
cianuro de plata	AgCN	133,84	3,95	d 320		0,23
ferricianuro de plata	$Ag_3Fe(CN)_6$	535,56				0,66
ferrocianuro de plata	$Ag_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	661,45				i
tiocianato de plata	AgSCN	165,95		d		0,21
cianuro de sodio	NaCN	49,01		563,7	1496	$48 \times 10^5$
cianoaurita de sodio	$NaAu(CN)_2$	272,02				s
cianoaurato de potasio	$K[Au(CN)_2]$	288,10	3,45			$1,43 \times 10^5$
cianoaurato III de potasio	$K[Au(CN)_4]$	367,16		d 200		s
cianocadmio II de potasio	$K_2[Cd(CN)_4]$	294,68	1,85			$3,3 \times 10^5$
cianocromato III de potasio	$K_3[Cr(CN)_6]$	324,41	1,71			$3,09 \times 10^5$
cianocobaltato II de potasio	$K_4[Co(CN)_6]$	371,42				s
cianocobaltato III de potasio	$K_3[Co(CN)_6]$	332,32	1,906	d		s
cianocuprato I de potasio	$K_3[Cu(CN)_4]$	284,92		d		vs
cianoniquelato II de potasio	$K_2[Ni(CN)_4 \cdot H_2O]$	259,00	1,875	-H <sub>2</sub> O, 100		s
cianocuprato I de sodio	$NaCu(CN)_2$	138,57	1,013	d 100		s
ferricianuro de sodio	$Na_3Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	298,92				$1,8 \times 10^5$
ferrocianuro de sodio	$Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$	484,04	1,458			$3,19 \times 10^5$
tiocianato de sodio	NaSCN	81,07		287		$1,4 \times 10^6$
cianuro de zinc	$Zn(CN)_2$	117,41	1,852	d 800		s
ferrocianuro de zinc	$Zn_2Fe(CN)_6$	342,69	1,85			i

#### Leyenda

- d: se descompone
- i: insoluble
- sls: ligeramente soluble
- s: soluble
- vs: muy soluble

Fuente: Leduc y otros (1982)  
Manual CRC de Química y Física

# Anexo A

## Cuadro A.2

### Constantes de Formación Acumulativa para Complejos Metálicos con TiocianatoI

Ion	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Cadmio (II)	1,39	1,98	2,58	3,6
Cromo (III)	1,87	2,98		
Cobalto (II)	-0,04	-0,07	0	3,0
Cobre (I)	12,11	5,18	21,4	
Oro (I)		23		42
Hierro (II)	2,95	3,36		
Mercurio (II)		17,47		21,2
Níquel	1,18	1,64	1,81	
Plata		7,57	9,08	10,08
Zinc	1,62			

Referencia: Dean (1973)



**ANEXO B**  
**ESTABILIDAD DE COMPLEJOS DE CIANURO**



## ANEXO B ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE CIANURO

La estabilidad de los cianuros complejos varía considerablemente entre elementos y entre los diferentes estados de oxidación para cada elemento. La estabilidad de un complejo podría expresarse cuantitativamente mediante las constantes de estabilidad (Smith y Martell, 1976). El término estabilidad se refiere a una condición de equilibrio; así, para complejos de ion metálico M y cianuro, el equilibrio puede expresarse por medio de las siguientes ecuaciones:



$$K_1 = \frac{[MCN^{(n-1)+}]}{[M^{n+}] [CN^{-}]}$$



$$K_2 = \frac{[M(CN)_2^{(n-2)+}]}{[MCN^{(n-1)+}] [CN^{-}]}$$



$$K_i = \frac{[M(CN)_i^{(n-i)+}]}{[M(CN)_{(i-1)}^{(n-i+1)+}] [CN^{-}]}$$

La cantidad dentro de «[...]» representa la molaridad de las especies indicadas mas no su actividad, lo cual no es termodinámicamente exacto. Las magnitudes de las constantes de estabilidad son consideradas como indicadores de la estabilidad del complejo en solución.

Con frecuencia las constantes de estabilidad se expresan en forma acumulativa



$$\beta_i = \frac{[M(CN)_i^{(n-i)+}]}{[M^{n+}] [CN^{-}]^i}$$

Las formas progresivas y acumulativas se representan por:

$$\beta_i = K_1 K_2 K_3 \dots K_i \quad (\text{B-5})$$

Empleando tricianoocuprato (I) como ejemplo, las constantes de estabilidad individuales se expresan como las siguientes constantes de equilibrio progresivas:



$$\log K_2 = 16.3$$



$$\log K_3 = 5.30$$



$$\log K_4 = 1.5$$

La constante de formación progresiva disminuye con cada nivel de coordinación de cianuro. Sin embargo, las tres ecuaciones deben ser resueltas en forma simultánea con balances de iones y ecuaciones globales que representan la hidrólisis. Los resultados no podrán ser intuitivos a partir de los valores de las constantes individuales: resulta que para concentraciones de interés práctico, predomina el complejo tricoordinado, a pesar de que su constante de formación es mucho menor que la del complejo dicoordinado. Las concentraciones más elevadas de cianuro, tenderán a cambiar la distribución del equilibrio de las especies hacia los números de coordinación más elevados, pero en la mayoría de casos, puede considerarse que se forman complejos con el cobre en solución como complejo tricoordinado. En la Figura B.1. se aprecia un gráfico de los resultados de cálculos hipotéticos como los descritos. Las especies de cobre (I) de dos y tres coordinaciones son comunes en las soluciones de cianuración, mientras que el complejo de cuatro coordinaciones sólo aparecería en solución a concentraciones elevadas de cianuro libre.

En los cálculos preliminares se suele asumir que la teoría de la solución ideal es válida en el sentido de que las concentraciones son iguales a las actividades, es decir, los coeficientes de actividad para los diversos iones son 1. Sin embargo, como referencia, se calculó que la fuerza iónica de un análisis de efluente tratado proveniente de una solución de cianuración era de 0.05, esto se debe fundamentalmente a la presencia de sodio y calcio como cationes, así como del sulfato como anión. La Figura B.2 muestra que los coeficientes de actividad, en algunos

# Anexo B

iones, pueden diferir sustancialmente de 1 en su fuerza iónica. De algún modo, los coeficientes de actividad en el numerador y denominador de las expresiones de constante de estabilidad se cancelan y, en consecuencia, los cambios en las constantes con la fuerza iónica no son tan grandes como se podría esperar.

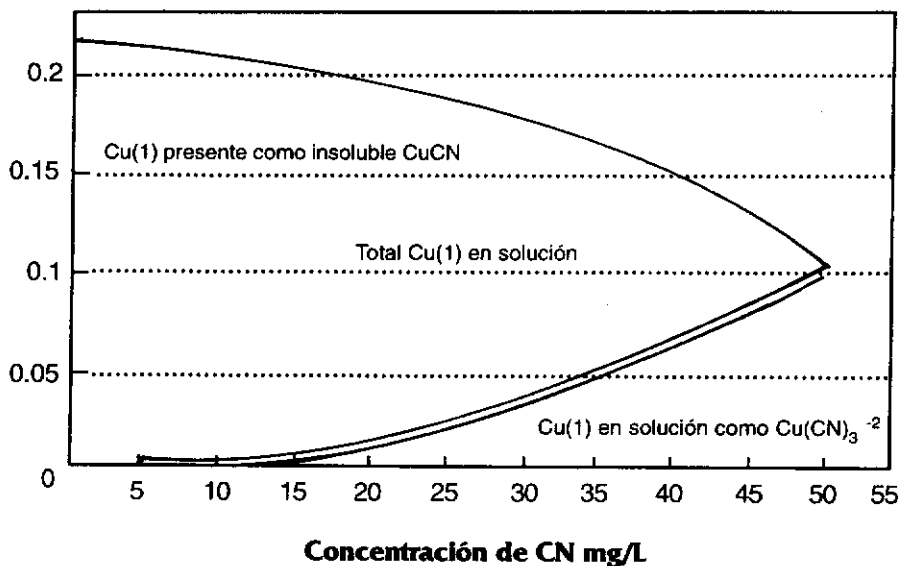
El Cuadro B.1 describe las constantes de estabilidad para la formación de varios complejos de cianuro. La información presentada en este cuadro ha sido tomada mayormente de la revisión crítica efectuada por Smith y Martell (1976). Sin embargo, al comparar los resultados presentados en la bibliografía, se observa que existe una notable discrepancia entre los valores citados supuestamente para las mismas constantes. Un ejemplo particularmente notorio es el  $\log K_3$  para el ion cuproso : Smith y Martell dan 21.6, mientras que Mirsch (1964) da 27.3, dejando una diferencia de casi 6 órdenes de magnitud. Por ello, debido a las dudas derivadas de los efectos de la fuerza iónica y de la calidad de la información real, estas constantes son útiles para formular predicciones cualitativas acerca del comportamiento químico en un sistema dado, por lo que las predicciones cuantitativas que emplean las constantes pueden estar sujetas a graves errores.

Algunos complejos metálicos, como el zinc, sólo son estables en presencia del ion cianuro excedente, mientras que los complejos de hierro, una vez que se han formado, requieren muy poca cantidad de ion cianuro libre para permanecer estables en solución.

**Figura B.1**

## **Comportamiento de Cobre y Cianuro a pH 8.0**

### **Concentración de Cobre como varias especies, mg/L**



Total Cu Conc. = 0.2 mg/L

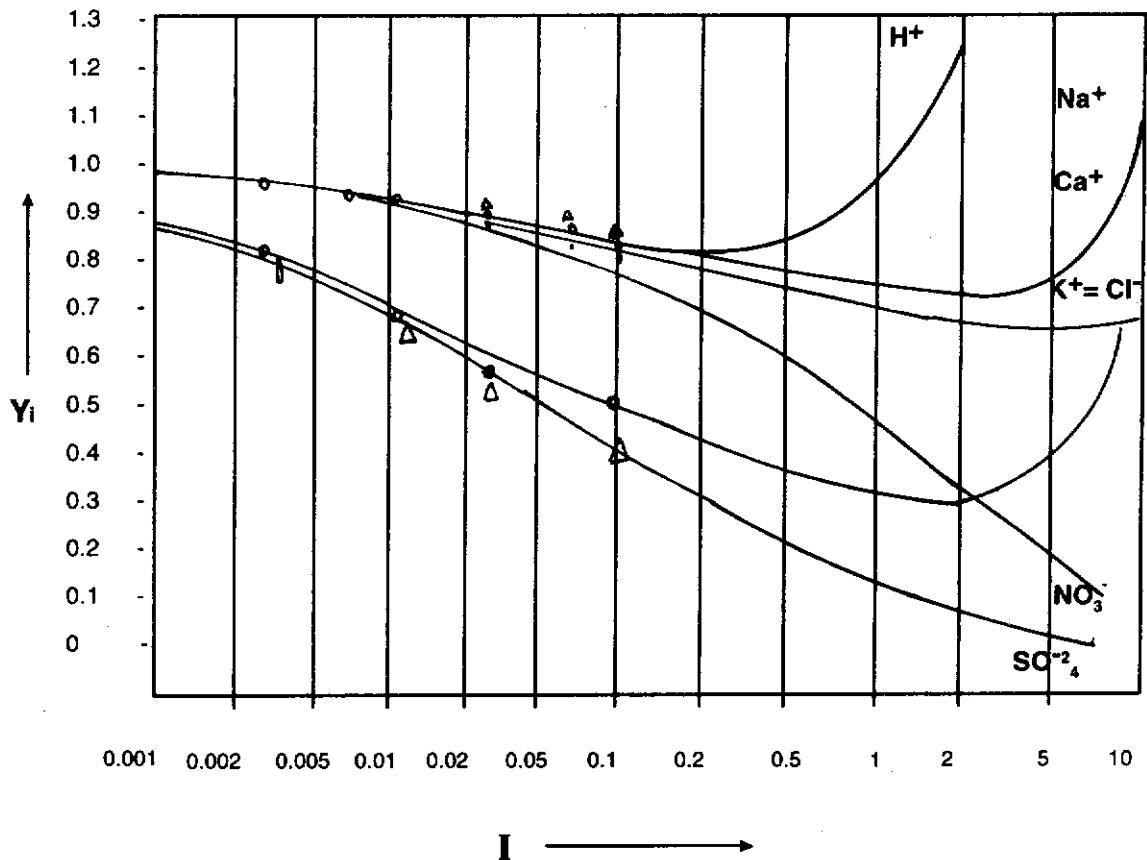
Temp. = 25 °C

Referencia: Higgs (1990)



Figura B.2

## Algunos coeficientes de actividad determinados por los Métodos Mean Salt y Deybe-Huckel



### Valores Debye - Hückel

$H^+$

$Na^+$

$K^+, Cl^-, NO_3^-$

$SO_4^{2-}$

$Ca^{++}$

Referencia: Garrels y Christ (1965)

**Cuadro 2.2**

**Constantes de Estabilidad para algunos complejos de Cianuro**

Ion	Intensidad Ionica	Temp. °C	Log $\beta_1$	Log $\beta_2$	Log $\beta_3$	Log $\beta_4$	Log $\beta$	Referencia
Fe <sup>2+</sup>	0.0	25					35.4	1
Fe <sup>3+</sup>	0.0	25					43.6	1
Ni <sup>2+</sup>	0.0	25				30.22		1
	0.1	25				30.5		1
	3.0	25	7.03			31.06		1
Cu <sup>+</sup>	0.0	25		16.26	21.6	23.1		1
Ag <sup>+</sup>	0.0	25		20.48	21.4			1
	1.0	25		20.0				1
	1.0	30			20.3	20.8		1
Zn <sup>2+</sup>	0.0	25		11.07	16.05	19.62		1
	3.0	25	5.3	11.7	16.7	21.6		1
Cd <sup>2+</sup>	0.0	25	6.01	11.12	15.65	17.92		1
	3.0	25	5.55	10.7	15.5	19.0		1
Hg <sup>2+</sup>	0.0	25	17.0	32.75	36.31	38.97		1
	0.1	20	18.00	34.71	38.54	41.5		1
	2.0	30		33.9	38.1	40.6		1
Au <sup>+</sup>	0.0	20-25		38.3				2

Temp. 25°C

Fuerza Ionica = 0

1 = Smith y Martell (1976)

2 = Dean (1973)



**ANEXO C**

**INFORMACION SUPLEMENTARIA - SEGURIDAD  
E HIGIENE INDUSTRIAL**



## ANEXO C: INFORMACION SUPLEMENTARIA: SEGURIDAD E HIGIENE INDUSTRIAL

### Texto

- C.1 Requisitos del Código de Salud, Seguridad y Recuperación de Columbia Británica
  - C.1.1 Protección de los ojos
  - C.1.2 Condiciones del centro de trabajo
  - C.1.3 Capacitación
  - C.1.4 Contaminantes del centro de trabajo
- C.2 Normas Canadienses de Transporte de Productos Peligrosos
  - C.2.1 Responsabilidades básicas del consignatario, transportista y consignado
- C.3 Normas de Información de Derrames - Ley de Manejo de Desechos en British Columbia

### Cuadro

- C.1 Valores Adoptados TLV y STEL para algunos compuestos importantes



## ANEXO C: INFORMACION COMPLEMENTARIA - SEGURIDAD E HIGIENE INDUSTRIAL

### C.1 Requisitos del Código de Salud, Seguridad y Rehabilitación de Columbia Británica, Canada (MEMPR, 1990)

#### C.1.1 Protección de los ojos

Toda persona que trabaje o se encuentre expuesta a cualquier material que pueda dañar o irritar sus ojos deberá utilizar lentes de protección debidamente ajustados, máscaras de cara o cualquier otro equipo apropiado de protección adecuada al tipo de trabajo que se esté llevando a cabo. Dentro de este contexto, dichos materiales incluirían el cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianuro de calcio, sulfato de cobre, y metabisulfito de sodio como sólidos o en solución; cal viva o apagada como sólidos o suspensión y cloro, dióxido de azufre y peróxido de hidrógeno como gases o líquidos.

Ninguna persona deberá usar lentes de contacto en los lugares en los que podría haber gases, vapores u otros materiales que podrían ser absorbidos por los lentes de contacto, y por ende dañar los ojos. Tampoco debe usarse lentes de contacto en lugares en los que podría haber polvos u otros materiales que puedan dañar los ojos o, que debido a la irritación, den lugar a una distracción que pueda exponer a la persona a sufrir otro daño. Todos los compuestos mencionados anteriormente se encuentran dentro de una u otra de estas dos categorías.

#### C.1.2 Condiciones del centro de trabajo

La gerencia deberá, de acuerdo a cada caso particular, establecer controles en el propio lugar, con el fin de garantizar que los trabajadores no se encuentren expuestos a ningún peligro ocasionado por sustancias químicas que excedan los límites establecidos ya sea en la norma o por un inspector. Cuando este control in situ no resulte práctico, será necesario que las personas que trabajen en el lugar, utilicen un equipo de protección personal apropiado y efectivo. De igual modo, se deberá desarrollar e implementar un programa efectivo que se aplicará al centro de trabajo para asegurar que los materiales y equipos se almacenen de manera que no se ponga en peligro a las personas. Dicha acción se establece con el propósito de mantener el ambiente libre de peligros.

#### C.1.3 Capacitación

Los trabajadores deberán ser capacitados para el desempeño de sus funciones o trabajar bajo la supervisión de alguien que cuente con la adecuada competencia laboral como para la capacitación. En el caso de manipuleo de sustancias químicas, será necesario recurrir a procedimientos



relacionados al uso y destrucción del cianuro, por lo que aquellos trabajadores que lleven a cabo estas tareas deberán ser instruidos sobre el manejo y manipuleo apropiado de estos productos, así como en los procedimientos de emergencia.

## C.1.4 Contaminantes en el centro de trabajo

La gerencia debe establecer un programa escrito para que una persona debidamente calificada controle la presencia de elementos contaminantes en el área de trabajo, tan seguido como sea necesario para asegurar el cumplimiento de las disposiciones pertinentes. El programa debe especificar las sustancias y áreas que se controlarán así como la frecuencia de estos controles. Asimismo, se deberá llevar un registro del programa en un archivo durante el tiempo de vida de la mina, el cual será transferirlo a la autoridad competente tras el cierre de la misma.

En el Cuadro C.1 se presentan los «Valores de Umbral Límite» (VUL) y el «Límite de Exposición de Corto Plazo» (LECP) para los compuestos generalmente asociados con el manejo y destrucción del cianuro. Los trabajadores no deberán estar expuestos a corrientes de aire que contengan concentraciones de estos agentes que sobrepasen las indicadas en este cuadro. A continuación se procede a definir ciertos términos.

«Valor de Umbral Límite - promedio ponderado de tiempo «(VUL/PPT) es el valor promedio de la concentración correspondiente a un día de 8 horas laborales y una semana de 40 horas durante la cual casi todos los trabajadores pueden encontrarse expuestos, en repetidas oportunidades, sin experimentar efectos adversos. En el Cuadro C.1 se les identifica en la columna PPT.

«Valor de Umbral Límite» - límite de exposición de corto plazo (VUL/LECP)» es aquella concentración a la cual los trabajadores no pueden estar reiteradamente expuestos.. La exposición no sobrepasará los 15 minutos, y deberá encontrarse separada por intervalos de por lo menos 60 minutos y, en el caso que ésta fuera repetida, no deberá excederse de 4 veces al día. En el Cuadro C.1 se identifican dichos límites bajo el título de LECP.

«Valor de Umbral Límite - techo (VUL-T)» significa aquella concentración que no deberá ser excedida bajo ninguna circunstancia durante la realización de los trabajos. En el Cuadro C.1 se identifican dichas concentraciones precedidas por una «T».

En caso que los turnos sobrepasen las 8 horas, el promedio del valor ponderado de tiempo de concentración de contaminantes en el aire se deberá basar en el «equivalente de concentración» (EC), el cual se deriva de la siguiente fórmula:

$$(EC) = (P/PT \text{ 8hrs}) \times \text{turnos de 8 hrs. de duración} \quad (C-1)$$

## Anexo C

En presencia de dos o más sustancias peligrosas que actúan sobre el mismo órgano, debe considerarse ante todo su efecto combinado, no su efecto individual. Por el contrario, en el caso de ausencia de información sobre los efectos de las diferentes sustancias peligrosas deberán considerarse como acumulativos, por ejemplo, si la suma

$$C_1/T_1 + C_2/T_2 + C_3/T_3 + \dots = \quad (C-2)$$

excede la unidad, donde los valores  $C_i$  representan la condición atmosférica observada para cada contaminante y los valores  $T_i$  representan el umbral límite correspondiente (Cuadro C.1), entonces se deberá considerar como excedido el umbral límite de la mezcla. Un ejemplo de contaminantes que actúan sobre el mismo órgano serían los cianuros (en polvo o aerosol) y el dióxido de azufre (como gas), que pueden causar efectos dañinos en los pulmones y los ojos.

Pueden haber excepciones a la regla anterior, una de ellas se da cuando existe una buena razón para considerar que los efectos principales de las diferentes sustancias nocivas no son en realidad acumulativos, sino más bien independientes, como cuando los diversos componentes de la mezcla producen efectos locales en diferentes órganos del cuerpo. En dichos casos el límite umbral, por lo general, es excedido sólo cuando por los menos un miembro de la serie

$$(C_1/T_1 \text{ o } C_2/T_2 \text{ o } \dots) \quad (C-3)$$

tiene en sí un valor que excede la unidad. Si se diera el caso de la acción sinérgica entre los contaminantes, consulte la literatura especializada para mayor información. Con frecuencia, es necesario consultar con un profesional.

Cuando los trabajadores se encuentren expuestos a sustancias corrosivas u otros compuestos químicos, tales como los que figuran en el Cuadro C.1, los que pueden producir lesiones a los ojos o la piel, deberá contarse con un equipo para el lavado de ojos, baños o duchas para casos de emergencia, o cualquier otro medio adecuado para enjuagar las áreas afectadas del cuerpo. Además, cuando debido a la naturaleza del trabajo la ropa o piel de la persona sea contaminada con sustancias peligrosas, o que contaminen áreas ubicadas dentro o fuera de las instalaciones, deberá contarse con duchas o instalaciones que permitan la remoción de los agentes contaminantes. Asimismo, se deberá separar la ropa de trabajo de la ropa de calle, con el fin de evitar que esta última se contamine. En caso que la ropa contaminada permanezca en la planta, ésta deberá contar con los medios adecuados para la limpieza o proporcionar uniformes de protección.

Cualquier persona que haya sido contaminada debe limpiar toda área afectada lo antes posible (antes de dejar la planta al final de su turno), no deberá consumir ni tener en sus manos alimentos o tabaco hasta que sus manos se encuentren totalmente libres de contaminación, debiendo asegurarse de haberse quitado la ropa contaminada y haberla eliminado adecuadamente.

## C2 Normas Canadienses de Transporte de Productos peligrosos

### C.2.1 Responsabilidades Básicas del Consignador, el Transportista y el Consignatario (Transport Canada, 1991)

#### El consignador debe:

- 1) Asegurarse que todos los empleados que trabajen o transporten productos peligrosos sean personas debidamente calificadas y que se emita los Certificados de Habilidad a dicho personal.
- 2) Clasificar los productos peligrosos
- 3) Determinar la forma de envío.
- 4) Determinar las disposiciones especiales. En el caso de cianuro de sodio serían:
  46. No aceptable para el transporte como un producto para el consumidor.
  102. Añadir «producto especial» al documento si se transporta como carga en tren, en vehículo o en contenedor.
  109. El consignador determinará el límite permitido.
  118. En caso que el producto sea enviado por barco, deberá contar con una indicación que diga «contaminante marino».
- 5) Verificar las excepciones y prohibiciones aplicables.
- 6) Realizar todas las notificaciones pertinentes a los requisitos. Por ejemplo, la mercancía consignada de cianuro de sodio que exceda los 1000 kg requiere de la presentación de un Plan de Asistencia de Respuesta ante Emergencias.
- 7) Preparar el embalaje, completar la documentación de embarque y contar con todas las señales de seguridad (letreros y paneles).
- 8) Informar sobre cualquier incidente peligroso ocurrido durante el manipuleo y transporte.
- 9) Proporcionar los letreros y documentos al transportista inicial.
- 10) Conservar todos los documentos durante un período de dos años.

#### El transportador debe:

- 1) Asegurarse que todos los empleados que trabajen, ofrezcan el servicio de transporte o transporten productos peligrosos sean personas debidamente calificadas, y que se extienda los Certificados de Habilidad a dicho personal.
- 2) Asegurarse que los documentos de embarque se encuentren completos, y que dicha información corresponda a los productos consignados.

# Anexo C

---

- 3) Realizar cualquier solicitud de cambios en los documentos de embarque (por ejemplo, entregas múltiples).
- 4) Llevar el documento de embarque o el manifiesto de desechos en el lugar especificado por el Reglamento.
- 5) Asegurarse que todas las marcas de seguridad se encuentren colocadas correctamente.
- 6) Reemplazar cualquier marca de seguridad que se encuentre en mal estado o que se haya caído mientras el producto se encuentre bajo la responsabilidad del transportista.
- 7) Proporcionar al transportista siguiente, en caso que el embarque sea transferido, una copia del documento de embarque y toda la documentación necesaria.
- 8) Informar sobre cualquier incidente acontecido durante su manejo o transporte.
- 9) Proporcionar al consignatario las copias de los documentos una vez efectuada la entrega.
- 10) Retirar las señales de seguridad y los letreros luego que se haya entregado la mercancía y/o después que los contenedores o unidades de transporte hayan sido limpiados y se proceda a la eliminación de los productos peligrosos, en caso que el transportista sea el encargado de la limpieza y eliminación.
- 11) Conservar todos los documentos durante un período de dos años.

## **El consignatario debe:**

- 1) Asegurarse que todos los empleados que trabajen, ofrezcan el servicio de transporte o transporten productos peligrosos, sean personas debidamente calificadas, y que se emita los Certificados de Habilidad a dicho personal.
- 2) En el caso de un importador, registrarse en el Ministerio de Transporte, y de ser necesario nombrar un agente.
- 3) Informar sobre cualquier incidente peligroso durante el manipuleo y transporte.
- 4) En caso que se devuelvan los cilindros vacíos, embalajes o contenedores sin limpiar y purificar, éstos deberán mantener todas sus marcas de seguridad, asegurándose que estén registrados en un documento de embarque que los acompañe a la vuelta y actúe principalmente como consignador.
- 5) Conservar todos los documentos de embarque durante un período de dos años.

## **Documentos**

En el caso de un envío, el documento deberá consignar la siguiente información:

- Nombre y dirección del consignador y del consignatario.
- Nombre del transportista inicial; en caso que sea por tren, el número del vagón en el que se carguen los productos peligrosos.

- Descripción de los productos peligrosos en el siguiente orden:
  - ❖ nombre del embarque de productos peligrosos
  - ❖ clasificación primaria
  - ❖ clasificación de cada subsidiario entre paréntesis
  - ❖ número de identificación del producto
  - ❖ la letra «E» si el producto peligroso es potencialmente explosivo, o
  - ❖ la letra «I» si es potencialmente muy dañino para los ojos
  - ❖ tipo de embalaje
- Información especial relacionada a los embarques en tren o barco.
- En caso que sea aplicable, la masa o volumen total de cada producto peligroso y el número de bultos.
- Cualquier instrucción especial necesaria.
- Número telefónico de emergencia del consignador o del consignatario disponible las 24 horas.
- Identificación del tipo y número de letreros y paneles naranjas necesarios.
- El número y letras que identifiquen a cualquier autorización o instrucciones de protección aplicables al producto.

## **Capacitación**

Ninguna persona deberá manejar, ofrecer sus servicios de transporte o transportar productos peligrosos a no ser que se encuentre debidamente capacitado y trabaje bajo la supervisión directa de una persona que haya sido previamente entrenada.

Se considera a una persona «capacitada» cuando su empleador se encuentra satisfecho con el entrenamiento brindado sobre productos peligrosos en relación a sus labores asignadas y cuenta con un Certificado de Habilidad de acuerdo a lo establecido por el Reglamento. Toda persona «Capacitada» debe presentar un Certificado de Habilidad en caso que un inspector se lo solicite. Este Certificado es válido durante un período de 36 meses luego de terminada la capacitación inicial en el manejo de productos peligrosos o su posterior capacitación. Los empleados que presenten sus Certificados de Capacitación deberán mantener una copia en archivo dos años después de la fecha de expiración.

## **Información de Incidentes Peligrosos**

Toda persona que se encuentre a cargo, maneje o controle productos peligrosos en el momento que se produzca un incidente con estos productos, debe notificar de inmediato a la autoridad

provincial respectiva; a la Dirección Regional de Minería; al dueño, arrendatario o fletador, en caso que se trate de un vehículo de carretera; a su empleador; y al dueño, o consignador, de la mercancía despachada. Asimismo, deberá enviarse un Informe Escrito sobre el Incidente con el Producto a la Dirección de Transporte de Productos Peligrosos dentro de los 30 días posteriores al accidente.

## **Devolución de los “Flo-bins” de Cianuro Vacíos (Du Pont, 1990)**

Los contenedores deben encontrarse debidamente etiquetados, especificando las sustancias contenidas y su peligro. Deberá informarse a las agencias respectivas la fecha, hora y ruta de transporte. Los embarques en cilindros pueden hacerse por vía marítima y terrestre (tren de carga o camión). El cianuro de sodio no puede enviarse por correo.

En caso que las tolvas vacías se devuelvan en tren, colóquelas de tal manera que la puerta corrediza se encuentre hacia la parte central del vagón. Asegure las tolvas en el carro contenedor con el equipo proporcionado. Voltee los carteles (4) en el carro para indicar que se encuentra vacío. **NO RETIRE NI ESTROPEE** las etiquetas del producto pegadas en las tolvas. Si la puerta corrediza no se encontrara debidamente cerrada o asegurada, el cianuro de sodio adherido a las paredes de la tolva puede derramarse y causar un serio peligro de envenenamiento en el camión o en autovagón.

# Anexo C

## Cuadro C.1

### Valores Adoptados VUL y LECP para Algunos Componentes Importantes (MEMPR, 1990)

Sustancia	CAS Nro.	PPT		IECP	
		1pm	mg/m <sup>3</sup>	1pm	mg/m <sup>3</sup>
Hidróxido de Calcio	1306-62-0		5		
Oxido de Calcio	1305-78-8		2		
Cloro	7782-50-5	1	3	3	9
Cianuro como CN	151-50-8		5		
piel	143-33-9				
Cianógeno	460-19-5	10	20		
Cloruro de Cianógeno	506-77-4	TO.3	TO.6		
Peróxido de Hidrógeno	7722-84-1	1	1,5		
Metabisulfito de Sodio	7681-57-4		5		
Dióxido de Sulfuro	7446-09-5	2	5	5	10

CAS = Número de Serie de los Abstractos Químicos

VUL = Valores de Umbral Límite

STEL = Límite de Exposición de Corto Plazo

**ANEXO D**  
**TOXICOLOGIA DEL CIANURO**





## ANEXO D TOXICOLOGIA DEL CIANURO

- D.1 Introducción
- D.2 Normas de Calidad de agua
- D.3 Toxicidad del Cianuro Libre
  - D.3.1 Toxicidad aguda del cianuro libre
  - D.3.2 Toxicidad crónica y subletal del cianuro
    - D.3.2.1 Reproducción
    - D.3.2.2 Primeras etapas de vida
    - D.3.2.3 Crecimiento
    - D.3.2.4 Otros efectos
- D.4 Toxicidad de los compuestos complejos de cianuro
- D.5 Toxicidad de los productos de transformación del cianuro
- D.6 Factores que afectan la toxicidad del cianuro en el agua
  - D.6.1 pH
  - D.6.2 Temperatura
  - D.6.3 Intensidad de la luz
  - D.6.4 Oxígeno disuelto
  - D.6.5 Otros factores
- D.7 Aspectos especiales de los bioensayos



## ANEXO D TOXICOLOGIA DEL CIANURO

### D.1 INTRODUCCION

El presente ANEXO trata sobre la toxicidad de los compuestos de la familia del cianuro y los compuestos vinculados a los organismos acuáticos. La nomenclatura citada en la Sección 2.2.1, describe las formas del cianuro utilizadas a lo largo del documento. Los datos de toxicidad presentados para las formas libres y complejas del cianuro y para los productos de transformación común del cianuro (por ejemplo, el tiocianato, cianato y amoníaco). Esta información se proporciona con el fin de ayudar a reconocer el potencial impacto ambiental de dichos compuestos e identificar los tipos de organismos más susceptibles.

Los efluentes de las plantas de cianuración de oro contienen, por lo general, una mezcla de compuestos potencialmente tóxicos. En las siguientes secciones se pasa revista a la responsabilidad del (los) compuesto(s) en los daños ambientales producidos así como los resultados de las pruebas de toxicidad (bioensayos) llevadas a cabo en diversos estudios. Asimismo, se aborda el tema de los factores que modifican la toxicidad del cianuro y de los compuestos asociados. Los análisis químicos coincidentes y las pruebas de toxicidad (bioensayos) pueden proporcionar los datos necesarios para una evaluación válida de los efectos del cianuro en los organismos acuáticos.

### D.2 Normas de Calidad de Agua

La Ley General de Aguas ha establecido que, para la protección de la vida acuática, la concentración de cianuro en agua dulce no debe exceder 0.2 mg/L como cianuro total (CN) (CCREM, 1987). Dicho nivel es 5 veces más bajo que el nivel permisible de emisión para unidades minero metalúrgicas 1 mg/l de cianuro total, equivalente a 0.1 mg/l y 0.2 mg/l de cianuro fácilmente disociable en ácidos (RM No 011-96-EM/VMM)

### D.3 Toxicidad del Cianuro Libre

Existe una amplia literatura sobre la toxicidad del cianuro en los organismos de aguas dulces (Doudoroff y otros, 1966; Leduc y otros, 1982; U.S. EPA, 1985). En el presente anexo, se establecen los datos disponibles sobre la toxicidad, previamente resumidos por otros autores, con mayores detalles cuando se considera necesario.

Para que el cianuro tenga un efecto tóxico en organismos acuáticos, éste debe tomar contacto y reaccionar en un medio de recepción adecuado con el organismo a un nivel lo suficientemente alto de concentración durante un período suficientemente largo de tiempo. Dicha reacción por contacto entre el organismo y el químico es denominada «exposición» (Rand y Petrocelli, 1985).

La unión del HCN a ciertas enzimas que contienen hierro lleva a la formación de complejos de hierro-cianuro, los cuales aparentemente son de importancia primordial en la toxicidad. El color rojo vivo de las branquias de los peces envenenados con cianuro se encuentra relacionada a la formación de dichos complejos de hierro-cianuro (Melies y otros, 1987).

A nivel celular, la formación de complejos hierro-cianuro inhibirá la presencia de la citocromo oxidasa, una enzima de importancia primordial en la producción de energía. El efecto fundamental de esta asociación es la disminución de energía (como tri-fosfato de adenosina, ATP) (Leduc y otros, 1982). Si un organismo no cuenta con energía para accionar sus procesos básicos de vida (por ejemplo, la respiración) éste morirá en poco tiempo.

La forma de cianuro en solución tiene una influencia directa en la toxicidad de organismos acuáticos (Leduc y otros, 1982). Si bien el HCN es la principal forma tóxica del cianuro, el ion negativo  $CN^-$  contribuye a la toxicidad total del cianuro (Broderius y otros, 1977). La toxicidad por lo general, se determina en el laboratorio mediante pruebas estándar, o bioensayos; lo que se hace es informar sobre aquella dosis (96-h  $LC_{50}$ ) que causa una mortalidad del 50% de la población en 96 horas.

### D.3.1 Toxicidad aguda del cianuro libre

Cuando se encuentra en altas concentraciones, el cianuro libre mata rápidamente a los organismos aeróbicos. Por lo general, los peces son más sensibles que los invertebrados (U.S. EPA, 1985), los estimados de 96-h  $LC_{50}$  fluctúan entre de 40 y 200 mg/L HCN (Leduc y otros, 1982; U.S. EPA, 1985). El valor más bajo de 96-h- $LC_{50}$  reportado en la literatura (17 mg/L) fue el de una trucha arcoiris joven (*Oncorhynchus mykiss*, antes llamada *Salmo gairdneri*) a 6°C (Kovacs y Leduc, 1982). Las concentraciones mayores de 100 mg/L como HCN, pueden matar especies sensibles de peces tanto de agua dulce como salada (Leduc y otros, 1982).

Smith y otros (1978) pusieron a prueba la aguda toxicidad del cianuro en las etapas de huevo, alevino y juvenil de los *Pimephales promelas* (peces pequeños familia de la carpa), *Lepomis macrochirus* (pez luna de branquias azules), *Perca flavescens* (perca amarilla), *Salvelinus fontinalis* (trucha de arroyo) y la *Oncorhynchus mykiss* (trucha arcoiris). En general, los peces jóvenes y los salmónidos tienden a ser más sensibles, mientras que los embriones, las especies de pececillos en saco y de aguas temperadas tienden a tener mayor resistencia (U.S. EPA, 1985). Dentro de los juveniles, la trucha arcoiris fue la más sensible de las cinco especies sometidas a examen (96-h  $LC_{50}$  = 27 mg/L) y el pez *Pimephales promelas* el menos sensible (96-h  $LC_{50}$  = 352 mg/L). Asimismo, cabe resaltar que ciertas etapas de la vida de los peces y especies de ellos parecen ser más sensibles que otras al cianuro.

Pese a que los datos acerca de la letalidad del cianuro para los invertebrados son limitados, aparentemente los invertebrados son mucho menos sensibles al cianuro que los peces (Doudoroff,

1980; Leduc y otros, 1982). Los valores LC<sub>50</sub> reportados se encuentran dentro del rango de 80 a 2,000 mg/L (Call y otros, 1983). Se tiene conocimiento sobre la existencia de algunas excepciones. Por ejemplo, los crustáceos de agua dulce *Gammarus* sp. y *Daphnia* sp. tienen más o menos la misma sensibilidad hacia el cianuro que los peces (CCREM, 1987). Es por ello, que todas las especies sometidas al exámen de sensibilidad que fueron expuestas a concentraciones por encima de los 400 mg/L de HCN corresponderían a invertebrados (U.S. EPA, 1985).

Las plantas de agua dulce presentaron un amplio rango de sensibilidad ante el cianuro. El alga verde *Scenedesmus quadricauda* es la especie más sensible, su inhibición se inicia a los 30 mg/L (Bringmann y Kuhn, 1977, 1978).

El Cuadro 1 resume los niveles reportados de toxicidad aguda del cianuro libre y los organismos afectados.

**Cuadro 1**

## **Niveles Reportados de Toxicidad Aguda ( $\mu\text{g/l}$ ) y Organismos Afectados**

<b>96-h LC<sub>50</sub> (mg/L)</b>	<b>Organismo Afectado</b>
80 - 200	Invertebrados
352	<i>Pimephales promelas</i> - menos sensible
40 - 200	Especies de peces sensibles
27	Más sensibles - truchas arco iris jóvenes
17	Menos reportadas - trucha joven

### **D.3.2 Toxicidad crónica y subletal del cianuro**

Los efectos de una concentración altamente tóxica del cianuro, pueden ser fácilmente observados y comprendidos, no obstante, los efectos de una exposición crónica a concentraciones subletales son menos obvias. En teoría, se puede afirmar que la población de una especie afectada puede disminuir luego de varias generaciones debido a la alteración de sus mecanismos de reproducción, crecimiento y conducta. En la práctica, resulta mucho más difícil establecer una relación bien definida entre la exposición continua a dosis no letales de cianuro y un efecto observable en la población del nivel del ecosistema. No obstante, un funcionario ambiental previsor debe estar al

tanto del potencial de efectos nocivos resultantes de una exposición a largo plazo a dosis bajas y no letales. De otro lado, algunos de los efectos subletales descritos anteriormente, tales como la forma anormal de nadar en los peces pueden proporcionar indicios visuales acerca de la contaminación del cianuro en el medio receptor.

En el laboratorio, la exposición continua a niveles subletales de cianuro afecta la reproducción, fisiología y nivel de actividad de los organismos individuales. Por lo general, el nivel de concentración más bajo con el cual se observaron efectos, especialmente en la reproducción, fue de 10 a 30 mg/L de HCN. Nuevamente, la especie más sensible sometida a prueba fue la de los peces, a diferencia de los invertebrados de los cuales se dispone de muy poca información. En la Figura 1 se presentan estos efectos y más adelante se describen con mayor amplitud.

### D.3.2.1 Reproducción

Los efectos en la reproducción son de importancia ecológica, habida cuenta de su influencia directa en la recuperación y mantenimiento de las poblaciones naturales. Los contaminantes pueden deteriorar los procesos reproductivos de diversas maneras: pueden alterar la cantidad de energía disponible, interrumpir los factores metabólicos que afectan el control reproductivo e inhibir la conducta y rendimiento reproductivo. La cantidad de energía disponible para la reproducción puede reducirse debido a limitaciones en la alimentación o porque las reservas de energía son utilizadas para luchar contra las cargas contaminantes (Munkittrick y Dixon, 1988).

La reproducción en la *Salvelinus fontinalis* (trucha de arroyo), *Lepomis macrochirus* (pez sol de branquias azules) y el *Pimephales promelas* (pez pequeño de la familia de la carpa) se vio deteriorada en los niveles 7.6, 13.6 y 16.4 mg/L de HCN respectivamente (Koenst y otros, 1977; Lind y otros, 1977; Kimball y otros, 1978). Asimismo, el número de huevos producidos por un pez expuesto al cianuro, disminuyó en un 50% a niveles de 15.5 mg/L y 27 mg/L para el caso del *Pimephales promelas* (Lind y otros, 1977) y *Salvelinus fontinalis* (trucha de arroyo) (Koenst y otros, 1977), respectivamente. Koenst y otros (1977), demostraron que la trucha de arroyo era capaz de depositar sus huevos con éxito luego de la exposición a niveles subletales de cianuro (65 y 75 mg/L de HCN); no obstante, ninguno de los huevos producidos en estas mismas concentraciones completó su desarrollo.

A concentraciones bajas de HCN (10 mg/L) el desarrollo de los huevos en la trucha arcoiris de un año se vio significativamente reducido (Lesniak y Ruby, 1982), sin embargo, la interpretación resulta un tanto confusa. Los efectos pueden, no obstante, manifestarse en demoras en el desove y disminución de la producción de huevos fértiles (Leduc y otros, 1982).

Asimismo, se observa que el cianuro afecta a las gónadas de truchas arcoiris macho (Ruby y otros, 1979). En presencia de concentraciones de 10 y 30 mg/L de HCN, la producción de

esperma de los machos se vio disminuida entre un 13 y 50% respectivamente. Leduc y otros (1982) sugirieron que la exposición subletal al cianuro podría resultar en el daño permanente de un número fijo de células primarias de esperma y en una reducción general de las posibilidades de reproducción.

### D.3.2.2 Primeras Etapas de Vida

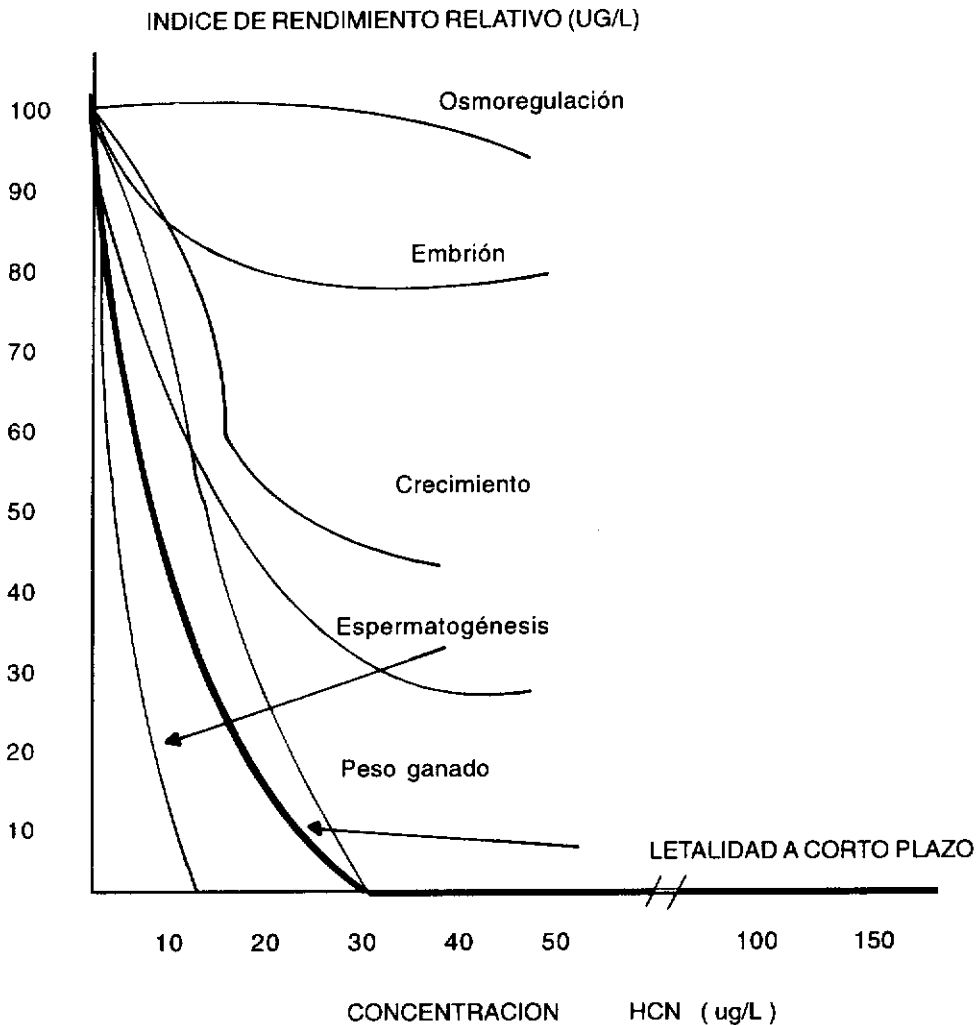
El período de pez embrión parece ser el menos sensible a la toxicidad del cianuro, no se observaron efectos en niveles tan altos como 520,000 mg/L (Leduc y otros, 1982). En etapas más avanzadas, la sensibilidad al cianuro en principio aumenta y luego disminuye una vez que el vitelo ha culminado el proceso de absorción (Leduc y otros, 1982). En un experimento con el *Salmo salar* (salmón del Atlántico), la incubación exitosa de huevos se vio disminuida entre un 15% y 40% en pruebas con concentraciones entre 10 y 100 mg/L de HCN; la incubación de los huevos se retrasó entre 6 y 9 días en los niveles mayores de concentración (80 y 100 mg/L). Asimismo, el desarrollo de los embriones de salmón, fue adversamente afectado, pudiéndose observar diversas anomalías morfológicas (por ejemplo, la falta de ojos, malformaciones espinales) (Leduc, 1978). El saco de los pececillos en desarrollo es mucho más resistente al cianuro que los embriones en sí. La supervivencia del saco de pececillos y el crecimiento de las larvas no se vieron adversamente afectados por el cianuro y en niveles de concentraciones intermedias (20-40 mg/L) los pececillos crecieron con mayor rapidez que los controles. Asimismo, la habilidad con que los alevinos convertían los vitelos en tejido del cuerpo fue mayor en los grupos expuestos al cianuro que en los controles (Leduc, 1978).

Cheng (1978) y Cheng y Ruby (1981) realizaron una observación similar (1978), ellos expusieron los huevos del *Jordanella floridae* (pez bandera) a un rango de concentraciones de cianuro. Los huevos expuestos se incubaron después que los controles y con un nivel reducido de éxito. Asimismo, se observaron malformaciones larvales en niveles de concentración de cianuro de 75 a 87 mg/L.



Figura D1

## Recapitulación General de los Efectos Subletales del HCN en los Peces



### D.3.2.3 Crecimiento

Al parecer, el cianuro perjudicaría el desarrollo ya que afecta la producción de energía (como ATP); sin embargo, los estudios para demostrar este efecto no han sido del todo convincentes. Por ejemplo, el pez *Cichlasoma bimaculatum* se alimentó con una gran cantidad de raciones, se le expuso al cianuro (8 a 100 mg/L) y creció al igual que el pez que se encontraba en un medio sin cianuro. De otro lado, Leduc y otros (1982) informaron que para concentraciones de HCN tan bajas como 10 mg/L podría reducirse el aumento de peso seco en un 18%. El marcado efecto de cianuro en el aumento de peso se debió presumiblemente debido a su impacto en el

contenido de grasa, el cual se redujo significativamente. A pesar de este informe, las bajas concentraciones de cianuro (10 mg/L) aparentemente no tienen efectos negativos considerables en el crecimiento de cualquier especie.

### **D.3.2.4 Otros Efectos**

El cianuro tiene un efecto potente, inmediato y de larga duración en la habilidad del pez para nadar. Diversos estudios (Neil, 1957; Leduc, 1966; Broderius, 1970; Speyer, 1975; Kovacs, 1979; Kovacs y Leduc, 1982) han ilustrado la gran sensibilidad en este punto, con envenenamientos crónicos observados en niveles de concentración que varían entre 20 y 100 mg/L de HCN. El deterioro de su habilidad para nadar puede durar más de 20 días, aún cuando el pez haya regresado a aguas no contaminadas (Broderius, 1970). Este efecto es más pronunciado a bajas temperaturas (Kovacs y Leduc, 1982).

Dixon y Leduc (1981) informaron sobre daños histopatológico (por ejemplo daños en el cuerpo y degeneración que lleva a la muerte de las células) del hígado de la trucha arcoiris luego de la exposición a niveles de 10, 20 y 30 mg/L de HCN. El tejido dañado del hígado reflejaba el grado de exposición, desde ligeros efectos celulares a 10 mg/L al deterioro sistemático de la estructura celular a 30 mg/L. Los autores comentaron que mientras la exposición del pez a 10 mg/L de HCN no presentaba ningún síntoma general de toxicidad cianúrica (por ejemplo, cambios en la conducta, aumento/disminución de peso, mortalidad), sí se observaron daños en el hígado.

El Cuadro D.2 resume los efectos crónicos y subletales de diversas concentraciones de cianuro en diferentes organismos.

### **D.4 Toxicidad de los Compuestos Complejos del Cianuro**

Los complejos metal-cianuro son menos tóxicos que el cianuro libre. Se puede calcular aproximadamente, la toxicidad de muchos complejos a partir de la concentración de HCN liberado en el agua, lo que depende de la estabilidad del complejo metal-cianuro y del pH de la solución. En general, los complejos débilmente asociados (níquel, cadmio, zinc) se disocian más fácilmente y generan altos niveles de toxicidad aguda en el cianuro libre, a diferencia de los complejos fuertemente asociados (mercurio, oro, hierro) los cuales generan niveles menores de toxicidad (Smith y Heath, 1979). Asimismo, los complejos más estables fuertemente asociados no liberan iones  $CN^-$  internamente.

En el caso de algunos complejos fácilmente disociables (por ejemplo, cianuros de plata y cobre), la toxicidad del metal en sí es mucho mayor que la del cianuro, los efectos nocivos pueden calcularse en base a la concentración total de metal. Por ejemplo, los cianuros de plata se disuelven fácilmente en el agua y son muy tóxicos para los peces. No obstante, los síntomas de intoxicación son similares a los del ion plata solo y aparentemente, no se deben al cianuro. Los

umbrales de concentración tóxica para el contenido total de cobre disuelto y el total de plata en agua dulce es de 10 a 40  $\mu\text{g/L}$  y 0.1 a 0.25  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente (Leduc y otros, 1982), estos valores son bastante menores que sus correspondientes complejos de cianuro.

## D.5 Toxicidad de los productos de transformación del cianuro

La cantidad de información disponible acerca de la toxicidad que ejercen los productos de transformación del cianuro tales como el tiocianato (CNS), cianato (CNO) y el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es bastante limitada. Al igual que muchos otros compuestos que contienen cianuro, éstos son significativamente menos tóxicos que el cianuro libre. Por ejemplo, Speyer y Raymond (1988) informaron que la toxicidad del CNO y del CNS en la trucha arcoiris en pruebas de 96 horas, era 3,455 veces y 5,758 veces menos tóxica que el HCN, respectivamente. Sin embargo, la concentración de estos productos de transformación en los efluentes generados durante el proceso es mucho mayor que la del cianuro, ya que se trata de productos generados por procesos de tratamiento comercial (Véase Sección 2.2.2.6).

Los valores de 48,500 y 12,1000  $\mu\text{g/L}$  de CNO son los niveles de tolerancia reportados y el límite letal mínimo para el cianuro, respectivamente, para el pez *Semotilus atromaculatus* (galleguito) (Doudoroff, 1976). Más recientemente se establecieron para la trucha arcoiris estimados menores de 96-h  $\text{LC}_{50}$  que varían de 7,000 a 120,000  $\mu\text{g/L}$  (Speyer y Raymond, 1988). Los estimados más bajos se obtuvieron con un pH bajo (6) y a baja temperatura ( $5^\circ\text{C}$ ). En otro estudio sobre la trucha arcoiris, el nivel de 96-h de  $\text{LC}_{50}$  fluctuó entre de 28 000 y 36 000  $\mu\text{g/L}$  como CNO a pH 7 y  $15^\circ\text{C}$  (Parker y Doe, 1983). Dauchy y otros (1980) realizaron bioensayos de 48 horas de duración con la pulga de agua *Daphnia magna* y descubrieron que el nivel de  $\text{LC}_{50}$  era 18,000  $\mu\text{g/L}$  para el CNO.

Los estudios realizados sobre la toxicidad del tiocianato en la década del 70 y a principios de los 80, sugirieron que era «algo tóxico» (Doudoroff, 1976). Los resultados encontrados fueron contradictorios y bastante variables, dependiendo de las pruebas en las especies puestas a prueba y de las condiciones experimentales (1'800,000  $\mu\text{g/L}$  no era letal para la trucha arcoiris, mientras que 59,000  $\mu\text{g/L}$  tenía efectos nocivos en el pez mosquito, *Gambusia holbrooki*, en pruebas de 10 días). Un estudio más reciente ha aclarado hasta cierto punto este panorama. La variabilidad en la respuesta de los peces expuestos al tiocianato se debe a una acentuada susceptibilidad a la tensión: ante la presencia de tiocianato, un pez saludable y de perfecta apariencia (trucha de arroyo, *Salvelinus fontinalis*, y una trucha arcoiris, *Oncorhynchus mykiss*) expuestas al stress/tensión, repentinamente empezarán a jadear, se oscurecerán y perderán su balance y flotabilidad, y en pocos minutos se pondrán rígidos y morirán (Heming y otros, 1985). La carga normal experimentada en estado natural será suficiente para provocar este «Síndrome de Muerte Súbita». En la prueba, la dosis más baja que causó un efecto significativo fue de 7,700  $\mu\text{g/L}$ ; que una dosis tan baja como 1,000  $\mu\text{g/L}$  produjo cambios fisiológicos que podrían eventualmente conducir a la muerte.

El tiocianato también resulta tóxico para la pulga de agua (*Daphnia magna*) en pequeñas dosis: dependiendo del pH del agua y de la temperatura, 96-h LC<sub>50</sub> varía entre 554 y 33,467 µg/L; la toxicidad más alta fué observada a pH bajo (5) y a alta temperatura (16°C) (Watson y Maly, 1987).

En el Cuadro D.3 se presentan los efectos de diversas concentraciones reportadas tanto del tiocianato (CNS) como del cianato (CNO).

El amoníaco es un producto de transformación del cianuro que, hasta ahora, ha recibido menos atención de la que se merece. La molécula desionizada del amoníaco NH<sub>3</sub> es tóxica para la vida acuática a concentraciones relativamente bajas pudiendo, a veces, ser el compuesto responsable de la toxicidad de los efluentes de plantas de oro. Es interesante observar que, el NH<sub>3</sub> puede provenir de fuentes distintas al efluente en sí, tal como lo es la descomposición de la materia orgánica (Wetzel, 1983). Las condiciones que afectan el equilibrio del amoníaco-amonio o la toxicidad del amoníaco desionizado repercutirán en la toxicidad total del agua. La toxicidad aguda del amoníaco para los peces aumenta a medida que el oxígeno disuelto y la temperatura disminuyen (Melis y otros, 1987). Los peces pueden volverse más resistentes si han sido previamente expuestos a la sustancia o cuando las concentraciones son relativamente constantes.

Los rangos de valores 96-h LC<sub>50</sub> reportados fluctúan de 83 µg/L NH<sub>3</sub>-N para los salmónidos a 143 µg/L NH<sub>3</sub>-N para los no salmónidos (Rice y Bailey, 1980; Thurston y Myen, 1984). La toxicidad aguda (como 96-h LC<sub>50</sub>) del amoníaco para la trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*) varía de 160 a 1,100 µg/L NH<sub>3</sub>-N (Calamari y otros, 1977, 1981; Broderius y Smith, 1979; DeGreave y otros, 1980; Thurston y otros, 1981 a, 1981b; Reinbold y Pescitelli, 1982; Thurston y Russo, 1983; West, 1985). Se determinó que el valor más bajo para la toxicidad crónica es de 17 µg/L para el caso del salmón rosado (*Oncorhynchus gorbuscha*) (Rice y Bailey, 1980). Se ha informado que el amoníaco y el cianuro son más tóxicos cuando están juntos que cuando se presentan por separado (Ingles y Scott, 1987; Wuhrmann y Woker, 1988). Esto tiene consecuencias prácticas para los efluentes de las plantas de oro, habida cuenta que el amoníaco es generado en diversos procesos de tratamiento que oxidan el cianuro (Véase Secciones 6.4 y 6.5).

## D.6 Factores que afectan la toxicidad del cianuro en el agua

Se ha llegado a la conclusión que características de la calidad del agua afectan la toxicidad inherente de los cianuros para la vida acuática. De ahí la importancia de la caracterización física y química del agua empleada en los bioensayos y las pruebas de campo. En realidad, los resultados pueden carecer de importancia si es que no se cuenta con una caracterización mínima

de las aguas en las que se han hecho las pruebas (por ejemplo, los registros correspondientes a la temperatura del agua, pH y concentración de oxígeno disuelto). Se sabe que las características del agua que se describen a continuación influyen en la toxicidad de los cianuros.

## D.6.1 pH

De acuerdo a lo tratado en la Sección 5.3.1, la toxicidad del cianuro en agua dulce es atribuida por lo general al cianuro libre (HCN y CN). El cianuro de hidrógeno es extremadamente soluble en agua; por tanto, en un rango de pH entre 6.5 y 8.5, el efecto del pH en la toxicidad del cianuro libre es bastante limitado (Leduc y otros, 1982). Sin embargo, leves modificaciones del pH afectan notablemente la toxicidad de algunos de los complejos metal-cianuro. Por ejemplo, Doudoroff (1976) observó que un cambio en el pH de 7.8 a 7.4 correspondía a un incremento de 10 a 13 veces en la toxicidad del complejo tetracianoniquelato  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

## D.6.2 Temperatura

El efecto de la temperatura en la toxicidad (letal y subletal) del cianuro en peces de agua dulce ha sido estudiada por diversos investigadores (Smith y otros, 1978; Smith y Heath, 1979; Kovacs y Leduc, 1982; McGeachy y Leduc, 1988). Al parecer, el efecto de la temperatura depende de la concentración presente. Cuando se realizan pruebas rápidas con concentraciones letales, el cianuro es por lo general más tóxico a altas temperaturas, sin embargo, para concentraciones bajas se observa una relación inversa (Leduc y otros, 1982; CCREM, 1987).

Los resultados no son consistentes para todas las especies examinadas: las concentraciones bajas de cianuro fueron más tóxicas a bajas temperaturas para la trucha de arroyo (*Salvelinus fontinalis*), trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*), y el pez pequeño (*Pimephales promelas*) (Smith y otros, 1978; Kovacs, 1979; Kovacs y Leduc, 1982, CCREM, 1987). Se observó una correlación negativa entre la temperatura y la toxicidad del cianuro en un criadero de truchas de arroyo juveniles, no obstante, fueron más sensibles al cianuro a 4°C (96-h  $\text{LC}_{50}$  = 53  $\mu\text{g/L}$ ) que a 18°C (96-h  $\text{LC}_{50}$ ) = 143  $\text{mg/L}$ ) (Smith y otros, 1978). Los *Pimephales promelas* (peces pequeños) recolectados en el campo fueron más sensibles al cianuro a temperaturas bajas y altas de prueba: el rango observado 96-h  $\text{LC}_{50}$  varía de 167  $\mu\text{g/L}$  a 5°C a 191  $\mu\text{g/L}$  a 15°C y 157  $\mu\text{g/L}$  a 30°C (Smith y otros, 1978). La interrogante es porque a temperaturas más altas se observa una disminución en la tolerancia al cianuro por parte de los peces pequeños y no ocurre lo mismo con las truchas.

Asimismo, se determinó que la temperatura de aclimatamiento para influenciar la toxicidad aguda del cianuro. La trucha arcoiris aclimatada a temperaturas templadas (18°C) resistió más la toxicidad aguda del cianuro que aquella aclimatada en aguas frías (6°C); los valores de 96-h  $\text{LC}_{50}$ s fueron de 68  $\mu\text{g/L}$  y de 28  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente (Kovacs, 1979; Kovacs y Leduc, 1982).

## D.6.3 Intensidad de la luz

Algunos complejos metal-cianuro en solución experimentan la fotólisis, liberando cianuro libre y metal (véase Sección 8.3.2). La exposición a la luz ultravioleta o la luz del sol durante la prueba de toxicidad aumentó la toxicidad del cianuro de hierro en tres ordenes de magnitud para la trucha arcoiris y la *Daphnia magna* (Clark y otros, 1984). La alta intensidad de la luz ultravioleta puede fotolizar el tiocianato produciendo HCN. No se cuenta con información acerca de la toxicidad asociada al HCN producida por el tiocianato bajo condiciones normales de luz solar (CCREM, 1987). Dichas observaciones sugieren que la prueba de toxicidad deberá efectuarse con luz natural, utilizando focos de luz que produzcan un espectro de luz total. Se necesitan mayores estudios para hacer válido este procedimiento.

## D.6.4 Oxígeno Disuelto

Al tratar de poner la mayor cantidad posible de oxígeno en contacto con el flujo sanguíneo, la respuesta de los peces a los bajos niveles de oxígeno disuelto (DO) es el aumento del ritmo de ventilación de las branquias. Por ello, cabría esperar un efecto adicional (toxicidad aumentada) debido al bajo nivel de DO y el cianuro. Se ha demostrado que se produce un incremento de la toxicidad del cianuro para niveles bajos de saturación de oxígeno disuelto (DO) (Doudoroff, 1976; Smith y otros, 1978). Cuando la concentración de oxígeno disuelto disminuye entre el 50%, la tolerancia letal al cianuro disminuye aproximadamente 20% y 30%. El aumento de sensibilidad fue más acentuado en el caso de la perca amarilla y de la trucha de arroyo.

## D.6.5 Otros factores

Se ha demostrado que se aclimatan los peces al cianuro, puesto que los efectos de altas dosis subletales de cianuro disminuyeron con el tiempo. La trucha arcoiris continuó siendo afectada luego de una pre exposición de 7 días a 34 mg/L de HCN, sin embargo, los efectos volvieron gradualmente a los valores controlados sin pre exposición, luego de una pre exposición de 21 días (Dixon, 1980; Dixon y Sprague, 1981).

## D.7 Aspectos Especiales de los Bioensayos

Debido a que el HCN es volátil y fácilmente biodegradable, presenta dificultades particulares para los bioensayos. En pruebas estáticas, en las que no se renueva la solución de la prueba, la concentración de la solución del cianuro disminuye gradualmente, los límites de tolerancia tienden a ser mayores que los determinados en pruebas de flujo continuo (Leduc y otros, 1982). En consecuencia, se recomienda que las pruebas de toxicidad estática para el cianuro incluyan la renovación diaria de las soluciones de la prueba.

# Anexo D

CCREM recomienda la medición del cianuro libre debido a que es la forma tóxica por excelencia, pero también la forma de medición con la que se ha trabajado a través de la historia en la mayoría de las pruebas de toxicidad. Sin embargo, la preservación de las muestras y los problemas analíticos hacen que el monitoreo del cianuro libre sea poco confiable, especialmente en aguas afectadas por residuos/desechos minerales. En dichos casos, se recomienda tentativamente la medición de cianuro de ácido débil disociable y el cianuro total (CCREM, 1987). Cuando los complejos metalocianuros, especialmente los complejos hierro-cianuros, puedan estar presentes, se recomienda la determinación del cianuro total (CCREM, 1987).

Los efluentes de las plantas de oro normalmente contienen mezclas de compuestos potencialmente tóxicos tales como cobre, cianuro y amoníaco. Los análisis químicos y las pruebas de toxicidad de estos efluentes pueden resultar insuficientes para identificar la fuente de toxicidad. Este problema es común en muchas industrias que descargan efluentes complejos, por lo que se han sugerido diversos métodos para resolverlo (Chapman, 1989; Mount, 1989; Mount y Anderson-Carnahan, 1989). En el caso de los efluentes de las plantas, es posible retirar selectivamente el cianuro, amoníaco o ambos rociando estos efluentes a un pH bajo (~5), pH alto (~10) o bajo, seguido de un pH alto respectivamente. Si se logra una reducción en la toxicidad mediante cualquiera de estos tratamientos, ésta comprenderá a cualquiera de estos compuestos una vez que haya sido confirmada a través de un análisis químico. Tal como lo demuestra Zuercher (1989) para el caso de las plantas de procesamiento de pulpa y producción de papel, cuyos efluentes contienen cianuro, amoníaco y otros compuestos tóxicos, es muy probable que las acciones correctivas puedan ser establecidas como resultado de esta investigación.

## Cuadro D.2

### Efectos Crónicos y Subletales en Diversas Concentraciones de Cianuro

mg/L HCN	EFEECTO
520,000	No hay efectos visibles en los embriones de peces - menos sensibles
200	Nivel máximo aceptable en el agua potable (Canada)
80 - 100	Retardo de la ovulación en 6 - 9 días (Salmón del Atlántis)
20 - 100	El envenenamiento crónico afecta la capacidad natatorio de los peces
10-100	Disminución de la ovulación fértil en 15 - 40% (Salmón del Atlántis)
75 - 87	Malformaciones en las larvas del pez bandera
65 - 85	Desove normal, pero los huevos no se desarrollan (trucha de arroyo)
30	Inhibición incipiente del crecimiento (algas verdes)
30	Lesiones en el tejido del hígado, deterioro sistemático de la estructura celular
27	Reducción en 50% del número de huevos producidos
16.4	Toxicidad
15.5	Toxicidad
13.6	Disminución del peso del 10% (trucha arcoiris)
7.6	Toxicidad (pez sol de agallas azules)
10	Toxicidad (trucha de arroyo)
10	Lesiones en los tejidos del hígado, leves efectos en las células (trucha arcoiris)
5	La concentración de cianuro libre no debe exceder este nivel en el agua dulce

# Anexo D

Cuadro D.3

## Efectos Reportados de Diversas Concentraciones de Tiocianato (CNS) y Cianato (CON)

$\mu\text{g/LCNS}$	EFEECTO
1 800 000	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Datos anteriores, concentración no letal de la trucha arcoiris.</li> <li>▶ Datos anteriores, efectos nocivos en el pez mosquito - pruebas de 10 días.</li> <li>▶ Alta dosis que causa el Síndrome de Muerte Súbita en la trucha arcoiris (véase texto).</li> <li>▶ Dosis más baja que causa efectos fisiológicos negativos en la trucha arcoiris.</li> <li>▶ 48-h <math>LC_{50}</math> en la <i>Daphnia magna</i>, dependiendo del pH y la temperatura.</li> </ul>
59 000	
7 700	
1 000	
554 - 33 467	
$\mu\text{g/LCNO}$	EFEECTO
121 000	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Límite letal más bajo para el galleguito, .</li> <li>▶ Nivel de tolerancia del galleguito.</li> <li>▶ 96-H <math>LC_{50}</math> para la trucha arcoiris, dependiendo del pH y la temperatura.</li> <li>▶ 96-h <math>LC_{50}</math> para la trucha arcoiris.</li> <li>▶ 48-h <math>LC_{50}</math> en la <i>Daphnia magna</i>.</li> </ul>
48 500	
28 000 - 36 000	
7 000 - 120 000	
18 000	





**ANEXO E**  
**METODOS DE EVALUACION DE TOXICIDAD**



## ANEXO E METODOS DE EVALUACION DE LA TOXICIDAD

- E.1 Introducción
- E.2 Pruebas de Toxicidad de Laboratorio
  - E.2.1 Tipos de pruebas
  - E.2.2 Procedimientos de prueba
    - E.2.2.1 Pruebas de toxicidad aguda
    - E.2.2.2 Pruebas de toxicidad subletal y crónica
  - E.2.3 Organismos sometidos a prueba
  - E.2.4 Puntos de prueba
    - E.2.4.1 Pruebas de agudeza
    - E.2.4.2 Pruebas de toxicidad subletal y crónica
  - E.2.5 Interpretación de los datos
- E.3 Pruebas de Toxicidad in situ
- E.4 Biomonitorio



## ANEXO E METODOS DE EVALUACION DE TOXICIDAD

### E.1 Introducción

Un concepto fundamental en toxicología es que, en líneas generales, ningún compuesto químico es totalmente dañino ni completamente inofensivo. Aun cuando se trate de sustancias químicas inocuas, éstas pueden tener efectos dañinos indeseados cuando son consumidos por un organismo en cantidades suficientes. El factor que determina si un agente químico es potencialmente nocivo o inocuo es la relación existente entre la concentración (dosis o cantidad) del compuesto químico al cual se expone el organismo y el tiempo de duración de la exposición (Rand y Petrocelli, 1985). En el caso de compuestos como los cianuros, la exposición puede no producir efectos adversos si la concentración se encuentra por debajo de algún nivel mínimo efectivo (umbral), estos niveles existen.

Puesto que los análisis químicos determinan si ciertos contaminantes se encuentran en el medio, sólo las pruebas biológicas pueden evaluar si los contaminantes son tóxicos. Dichas pruebas, a las que se hace referencia genéricamente como bioensayos, comprenden tanto las medidas directas de toxicidad (pruebas de toxicidad) como las medidas de bioacumulación (el fenómeno, no un efecto). Efectuar mediciones de toxicidad resulta menos costoso y más rápido que los análisis químicos. Si existieran diversos componentes en un producto de desecho (por ejemplo un efluente), las pruebas de toxicidad proporcionarían la toxicidad acumulada, la línea de base. Sin embargo se puede recurrir a las pruebas de toxicidad por separado, en caso que se conozcan los contaminantes primarios, estos serán preferentemente usados con los datos químicos.

Las pruebas de toxicidad incluyen pruebas de exposición de organismos o sistemas biológicos (por ejemplo células, enzimas) a una sustancia o efluente bajo condiciones controladas y estandarizadas, con el fin de determinar si la exposición causa efectos adversos en los organismos. La estandarización de los procedimientos de pruebas permite efectuar comparaciones con datos obtenidos en otras pruebas y con otros químicos.

Lo que se persigue en las pruebas de toxicidad es evaluar el potencial tóxico que determinada sustancia podría tener en el medio ambiente utilizando organismos independientes como indicadores de la respuesta de todo organismo viviente. La respuesta del(los) organismo(s) sometido(s) a prueba, es considerada como representativa de los organismos vivientes en el medio en el que se descargará/liberará la sustancia. Para cada caso, se recurre a diferentes organismos de prueba; por lo general, se utiliza más de un organismo para evaluar una sola muestra como una forma de simular una «batería de prueba». Idealmente, una batería de prueba incluiría un rango de niveles tróficos, etapas de la vida, formas de exposición y límites tóxicos, con el fin de simular razonablemente el mundo real. A partir de esto, el enfoque de

«acumulación de evidencia» (por ejemplo, el nivel de respuesta entre las diferentes pruebas) es utilizado para evaluar los datos de toxicidad y establecer a ciencia cierta si es que hay razones para preocuparse.

## E.2 Pruebas de Toxicidad de Laboratorio

Las pruebas de toxicidad de laboratorio, generalmente, siguen un enfoque gradual o estructurado, pasando de pruebas a corto plazo (agudas) a pruebas más sofisticadas y complejas a largo plazo (subletal, crónico). Si bien los detalles específicos de los diversos tipos de pruebas pueden diferir, el principio general es similar. Las pruebas requieren de un control cuidadoso de variables como la temperatura, concentración de oxígeno disuelto, pH, dureza del agua y fotoperíodo. Los organismos de prueba (por ejemplo, peces o dafnias) son trasladadas a cámaras de prueba o contenedores (por ejemplo, acuarios, cubetas) en los que se les expone a diversas concentraciones del material de prueba (por ejemplo, efluentes industriales, productos tóxicos aislados tales como HCN) en una solución acuosa. Los criterios referidos a los efectos (mortalidad, crecimiento, reproducción, etc.), que fueron establecidos antes de la prueba, son entonces re-evaluados mediante la comparación de los organismos químicamente expuestos (tratados) con los organismos no tratados (controles), que han sido expuestos sólo al diluyente (Rand y Petrocelli, 1985).

Todas las pruebas de toxicidad deben incluir controles coincidentes para asegurar que los efectos observados se encuentran asociados o puedan ser atribuidos a la exposición al material de prueba. Existen tres tipos básicos de control:

- ❑ **Control de agua no tratada (negativo)** Se exponen los organismos sólo al agua de dilución (sin añadir material de prueba o solvente transportador). Este tipo de control sirve para establecer los efectos inherentes básicos relacionados a la salud de los organismos sometidos a prueba y la calidad del agua diluyente. Asimismo, permite establecer una línea de base para la interpretación de los resultados de la prueba (Rand y Petrocelli, 1985). Para la mayoría de las pruebas, se considera aceptable un control de sobrevivencia del  $\geq 90\%$ .
- ❑ **Control de solvente (transportador).** Algunos materiales de prueba son muy poco solubles en agua y deben ser disueltos en una solución orgánica de base (por ejemplo, acetona, glicol trietileno) de toxicidad relativamente baja antes que se añadan al agua de dilución. En tales casos, los posibles efectos del transportador deben ser evaluados por separado del control negativo. El control del solvente es básicamente un control no tratado, lo que se ha hecho es añadir el máximo volumen de solvente utilizado para preparar el material a la concentración de prueba. Este control provee otra línea de base, pues toma en consideración los efectos del transportador en los organismos de prueba. Nuevamente, el control de sobrevivencia deberá ser de  $\geq 90\%$ .

- **Control positivo (referencia).** Este control emplea un material de conocida toxicidad (por ejemplo, sulfato de zinc, sulfato dodecil de sodio, pentaclorofenato de sodio) para definir la salud o susceptibilidad de los organismos de prueba. La toxicidad del material tóxico al que se hace referencia debe haber sido determinada a partir de experimentos realizados previamente con los mismos organismos bajo condiciones similares a los de la prueba. Los datos obtenidos son utilizados para evaluar la reproducibilidad de los datos de la prueba en el tiempo dentro de un laboratorio y para efectuar comparaciones con otros laboratorios.

## E.2.1 Tipos de pruebas

Los efectos tóxicos pueden incluir efectos letales y subletales tales como cambios en el crecimiento, desarrollo, reproducción, parámetros bioquímicos y conducta. Los efectos deben ser expresados de acuerdo a criterios cuantificables tales como número de organismos muertos, porcentaje de huevos ovulados o número de organismos jóvenes, cambios en el tamaño y peso, número de anomalías morfológicas, anatómicas y fisiológicas. (Rand y Petrocelli, 1985).

Dependiendo del nivel analizado, existen diferentes tipos de pruebas de toxicidad. Las pruebas de agudeza (cortas) pueden determinar si el organismo objetivo sometido a prueba morirá, y si fuese así, qué concentración de sustancia lo matará. Las pruebas subletales y letales (largas), generalmente realizadas durante un largo período, pueden determinar en qué tiempo habrá una toxicidad a largo plazo, o efectos subletales, de la sustancia en cuestión.

En el caso de las pruebas de agudeza, los organismos se ponen en contacto con los compuestos químicos descargados en una dosis única o múltiple durante un corto período, por lo general, horas o días. En las pruebas subletales o crónicas, los organismos son expuestos a bajas concentraciones de un compuesto químico descargado continuamente o con una periodicidad constante durante un largo período, por lo general, semanas, meses o años. Frecuentemente, una exposición aguda abarca un corto lapso de tiempo en comparación con el ciclo de vida de un organismo, mientras que una exposición crónica puede incluir todo el ciclo de vida reproductiva (Rand y Petrocelli, 1985). Las exposiciones de duración intermedia (de un mes a varios meses) cuya dirección no llega a un ciclo reproductivo completo, e incluyen la exposición durante las primeras etapas sensibles del desarrollo, son conocidas como exposiciones subcrónicas.

## E.2.2 Procedimientos de pruebas

En la actualidad existen diversos procedimientos estandarizados de pruebas de toxicidad para la evaluación del efecto de las sustancias nocivas sobre los organismos acuáticos. Todos ellos son similares en principio, varían dependiendo de las especies utilizadas y los temas de interés.



## **E.2.2.1 Pruebas de toxicidad aguda**

El objetivo de una prueba de toxicidad acuática aguda es determinar la concentración del material de prueba (por ejemplo, un compuesto químico o efluente) o el nivel de un agente (por ejemplo, la temperatura o el pH) que produce un efecto nocivo en un grupo de organismos sometidos a prueba de exposición a corto plazo bajo condiciones controladas. El número apropiado de animales evaluados (definido por las especies evaluadas y el protocolo específico utilizado) deberá ser expuesto a por lo menos cinco concentraciones del material de prueba o efluente en una progresión geométrica. Es decir, la secuencia de concentraciones deberá ser tal que la relación de una concentración a la anterior sea siempre la misma (por ejemplo 100, 50, 25, 12.5, y 6,2). Se pueden utilizar más de cinco concentraciones para proporcionar datos de respuesta de concentración adicional.

## **E.2.2.2 Pruebas de toxicidad subletal y crónica**

Por lo general, una prueba de toxicidad subletal o crónica incluye la exposición de los organismos de prueba a seis o siete concentraciones de prueba, además de los controles adecuados, durante todo el ciclo de vida reproductiva del animal. Las pruebas parciales del ciclo de vida son, sin embargo, más comunes ya que pueden ser realizadas en un período relativamente corto (por ejemplo, 7 u 8 días). La selección de la concentración apropiada es muy importante para el éxito de la prueba. Lo ideal es que luego de finalizada la prueba una o más de las concentraciones más altas deberán tener un efecto adverso y significativo sobre las poblaciones sometidas a la exposición, en tanto una o más de las concentraciones más bajas no habrán tenido efecto alguno. De esta manera, se pueden identificar claramente aquellas concentraciones que producen efectos de aquellas que no las producen.

## **E.2.3 Organismos sometidos a prueba**

Las pruebas de toxicidad pueden realizarse utilizando una gran variedad de organismos. Peces como la trucha y el salmón, en especial, han sido durante mucho tiempo los organismos estándar de prueba, debido a que se presume que son los organismos que se conocen mejor en el medio acuático y son percibidos como especies valiosas por la mayoría de los no entendidos. Sin embargo, la descarga de aguas residuales en un ecosistema acuático afecta en cientos y miles de especies aún cuando el área de descarga sea relativamente pequeña. Se ha demostrado que las algas y los invertebrados son, por lo general, más sensibles a las sustancias tóxicas que los peces; ellos ciertamente representan, la gran mayoría de la biomasa dentro de un sistema natural en comparación con los peces. Además, las algas y los invertebrados son organismos que sirven de alimento a los peces. Es por ello que, aún cuando el objetivo principal es la protección del pez en sí, el someter a pruebas y proteger a los otros componentes del ecosistema resulta esencial (Buikema y otros, 1982). Además de los peces, los organismos de prueba más comunes

## Anexo E

incluyen a la *Daphnia* y el *Ceriodaphnia* (crustáceos de agua dulce), *Selenastrum* (alga de agua dulce), *Microtox* (una bacteria luminosa) y diversos organismos marinos como erizos de mar y moluscos (larva de ostra o mejillones).

La elección de un organismo de prueba depende del compuesto que es puesto a prueba y de la situación específica en cuestión. El organismo seleccionado no deberá presentar dificultades para el trabajo, su estudio deberá ser de bajo costo, asimismo proveerá datos confiables y científicamente defendibles bajo circunstancias establecidas.

La trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*, antes *Salmo gairdneri*) es probablemente, el organismo utilizado con mayor frecuencia para las pruebas de toxicidad de los efluentes. En lo que respecta a la toxicidad de los cianuros en los organismos de agua dulce, los datos de peces comprenden la mayoría de la información documentada. En una prueba estandarizada de la trucha arcoiris, se exponen los peces jóvenes a un rango de concentración de efluentes en un acuario de vidrio durante un período de 96 h. Luego de este tiempo, se cuenta el número de muertes y se calcula la concentración necesaria para matar al 50% de los organismos sometidos a la prueba. La trucha arcoiris es un pez rutinariamente utilizado para pruebas debido a que ha demostrado ser sensible a la mayoría de los compuestos tóxicos y porque es de importancia económica y recreativa.

Las pulgas de agua (*Daphnia* y *Ceriodaphnia*) conforman otro grupo de organismos acuáticos que ha sido utilizado para realizar pruebas de toxicidad durante mucho tiempo. Estos crustáceos representan un eslabón diferente en la cadena alimenticia acuática, debido a que son una fuente importante de alimento para la mayoría de los peces jóvenes.

La especie *Daphnia* tiene un período de vida relativamente corto, el cual permite realizar pruebas subletales y crónicas en cuestión de días o semanas, a diferencia de las pruebas realizadas a las truchas, las cuales pueden durar meses o años. Asimismo, las daphnias han demostrado ser más sensibles a muchos contaminantes acuáticos. Los temas investigados con mayor frecuencia son la mortalidad y la reproducción.

Las algas verdes de agua dulce (por ejemplo, *Selenastrum*) también han sido utilizadas en pruebas de toxicidad durante muchos años. En este caso, la prueba mide el aumento o disminución en el número de organismos, no sólo la mortalidad. Por tanto, se puede medir el efecto en el crecimiento de la población. La *Selenastrum* puede ser utilizada para proporcionar información que sólo una «planta» puede proporcionar. Se puede determinar si una sustancia interfiere con la fotosíntesis y si los desechos tendrían un efecto bioestimulador, es decir, si un desecho puede causar un exceso de algas o el crecimiento del yuyo en cuerpos de agua asociados.

El *Microtox*<sup>TM</sup> es una prueba relativamente nueva, desarrollada parcialmente en respuesta a la necesidad de obtener información rápida sobre toxicidad. El sistema *Microtox*<sup>TM</sup> se basa en la medición de la disminución en la intensidad de la luz por una bacteria bioluminiscente

(*Photobacterium phosphoreum*). Puede ser indistintamente empleada con muestras de agua dulce y salada. Si toda o una parte de una población de bacterias muere, entonces la intensidad de la luz disminuirá. Al medir la disminución porcentual en la intensidad de la luz durante un período de 15 o 30 minutos, se puede obtener un estimado de la toxicidad de las sustancias.

La selección de las especies de prueba dependerá del objetivo del estudio. En caso que se desee efectuar una comparación relativa de los efluentes o aguas residuales en determinado momento puede recurrirse a cualquier especie. Para efectuar comparaciones de toxicidad relativa a través del tiempo, resultan de mayor utilidad las especies de fácil manejo o cultivo en el laboratorio. Sin embargo, para evaluar los efectos de un nuevo compuesto químico que se distribuirá al por mayor serán de más utilidad las especies sensibles. Las especies nativas serán útiles para proporcionar información referida al lugar en el que se producirá la descarga industrial (Buikema y otros, 1982).

## **E.2.4 Puntos de prueba**

### **E.2.4.1 Pruebas de agudeza**

Los datos sin procesar obtenidos de las pruebas de agudeza de toxicidad son las concentraciones de prueba a las que se expusieron a los organismos y sus respuesta(s) correspondiente(s) a uno o varios períodos específicos. La respuesta a la sustancia tóxica se mide frecuentemente como mortalidad o daño en las funciones (por ejemplo, movimiento).

La mayoría de las pruebas de toxicidad aguda se reportan como valores  $LC_{50}$  o  $EC_{50}$ . Dichas cifras representan la cantidad de sustancia necesaria para matar, o causar un efecto, en el 50% de la población sometida a prueba en un tiempo determinado, el cual por lo general es de 48 o 96 horas. El LC representa las «concentraciones letales», en tanto el EC representa la «concentración efectiva». El EC es empleado para expresar un parámetro distinto de la letalidad, tal como la disminución en la intensidad de luz de la *P. phosphoreum* o una reducción en la capacidad reproductiva de la *Ceriodaphnia dubia*. Estos valores son determinados al evaluar una serie de diluciones o concentraciones y calculando el 50% del valor haciendo uso de los métodos matemáticos apropiados, tales como el análisis de pruebas (procedimiento basado en la regresión). Sólo se permite la interpolación entre las concentraciones de prueba, de tal manera que los datos de mortalidad incluyan por lo menos un punto de datos por encima y uno por debajo del valor 50%.

Debido a la variación normal en la sensibilidad de los individuos dentro de un grupo de organismos de prueba, existe un nivel de incertidumbre que hace referencia al valor «verdadero» o «exacto» del  $LC_{50}$ . Esta incertidumbre se encuentra expresada como un intervalo de confianza, o rango de valores, dentro del cual puede encontrarse el  $LC_{50}$  «verdadero». El intervalo de confianza se define en términos del grado de probabilidad (con frecuencia 95%) de que el  $LC_{50}$  «verdadero» se encuentre dentro del rango dado.

En la mayoría de libros de texto de estadística se puede encontrar una descripción del procedimiento utilizado para calcular el LC50. Asimismo, existen numerosos programas para microcomputadoras sumamente fáciles de utilizar para llevar a cabo esta tarea (por ejemplo, Stephan, 1977; Hubert y Carter, 1989).

## **E.2.4.2 Pruebas de toxicidad subletal y crónica**

Las pruebas de toxicidad subletales y crónicas han sido elaboradas para proporcionar información sobre el efecto de diversas concentraciones de un contaminante en la supervivencia, crecimiento y éxito reproductivo de un organismo. El punto, o concentración de referencia, identificado por la prueba es un estimado de la concentración «inocua», también conocida como el «Efecto de Concentración No Observado (ECNO)» o la «Máxima Concentración Tóxica Aceptable (MCTA)». El ECNO es determinado empíricamente, es la concentración más alta ante cuya exposición no se produce un daño significativo en los organismos de prueba bajo condiciones específicas. El MCTA es interpolado como la media geométrica de la menor concentración que tiene un efecto significativo y la mayor concentración que no cause un efecto considerable.

Si bien los datos de las pruebas de toxicidad subletal y crónica varían, éstas incluyen, por lo general, medidas de crecimiento (tamaño y peso), tiempo de sobrevivencia, número de organismos jóvenes, incubación con éxito y proporción o tipos de deformidades en las diferentes concentraciones de exposición. Estos datos suelen ser comparados utilizando un análisis de variación unilateral (ANOVA), con la Prueba Dunnett, o la prueba t-Bonferroni, una prueba de exactitud Fisher o la del Rango «Many-One» de Steel (U.S. EPA, 1989). La comparación de cada grupo de exposición a los controles determina el ECNO o MCTA. A pesar que las pruebas de toxicidad crónica son significativamente más complejas, implican mayor trabajo y costo que las pruebas de agudeza, los datos obtenidos son frecuentemente más útiles en la predicción de aquella concentración que no dañará a la población (por ejemplo, una concentración «inocua»).

## **E.2.5 Interpretación de los datos**

Cada vez que sea posible, deberán realizarse análisis químicos con el fin de medir la concentración de la sustancia tóxica a la cual el organismo se encuentra expuesto. Si bien esta verificación no es hecha a menudo, debe ser efectuada para constatar la exactitud de los resultados de la prueba. La verificación analítica de las concentraciones de prueba es especialmente importante para aquellas sustancias tóxicas que ya han sido degradadas, que son volátiles o absorbidas por las paredes de los recipientes de prueba. Los datos de toxicidad basados en concentraciones de prueba no establecidas son sólo de un valor limitado para la determinación de los criterios o estándares de calidad de agua, o para el cálculo de las variantes de los límites de descarga (Buikema y otros, 1982).

De igual forma, resulta esencial medir los parámetros de calidad de agua antes, durante y después de una prueba para efectuar la interpretación de los datos de la prueba. Algunos de los parámetros medidos con mayor frecuencia son la temperatura, concentración de oxígeno disuelto, pH, dureza, salinidad y conductividad. En el ANEXO D, sección 1.3 se presentan ejemplos de la manera en que estas variaciones en dichos parámetros pueden afectar a los cianuros.

El emplear una sustancia tóxica como patrón de referencia es de gran utilidad para la interpretación de los datos. Los resultados de estas prueba permitirán al investigador evaluar si los efectos observados en la prueba definitiva son el resultado de la prueba de una sustancia tóxica o simplemente se trataba de un resultado atípico al emplear organismos de prueba no saludables o de condiciones inadecuadas de prueba.

### **E.3 Pruebas de Toxicidad In Situ**

Las pruebas de toxicidad in situ son empleadas para evaluar el impacto ambiental de un efluente bajo condiciones específicas del lugar. Los organismos de prueba son colocados en jaulas, las cuales son sumergidas en diversos lugares aguas arriba y aguas abajo en relación al punto de descarga. Transcurrido un cierto período predeterminado, se recogen las jaulas y se procede a registrar los organismos sobrevivientes y el crecimiento de los mismos. Dichas pruebas se utilizan con mayor frecuencia cuando existen situaciones únicas y particulares en el lugar, las que eventualmente podrían modificar la toxicidad, dificultando el cálculo de la Concentración Ambiental Efectiva (CAE) de la(s) sustancia(s) tóxica(s).

### **E.4 Biomonitorio**

Otra forma de efectuar pruebas biológicas es el monitoreo de los efectos biológicos, o también denominado biomonitorio. El biomonitorio mide el efecto de los contaminantes en las características biológicas del cuerpo receptor. Incorpora el uso de la biota propia del medio ambiente al nivel de especies, población o comunidad con el fin de evaluar la condición del medio receptor. Por ejemplo, la caracterización y comparación de las comunidades bénticas (que habitan en las profundidades) aguas arriba y abajo de un punto de descarga industrial, constituye un tipo de biomonitorio.

Si bien una muestra de agua proporciona información correspondiente a un determinado instante de tiempo, un organismo vivo y su reproducción en el ecosistema natural, reflejan la «salud» ambiental del sistema a través del tiempo. El biomonitorio ofrece una forma integrada de evaluar la toxicidad; es utilizado frecuentemente para investigar el impacto de descargas puntuales y no puntuales en el cuerpo y/o medio receptor. Asimismo, cuando se trabaja con biomonitorio no es necesario recolectar grandes cantidades de agua, generalmente imprescindibles para realizar los análisis químicos y biológicos.

Durante la década pasada, se ha almacenado una cantidad considerable de información sobre el uso de diferentes organismos como biomonitores. A partir de esto, ha quedado claro que algunos organismos pueden ser de mayor utilidad que otros para obtener respuestas a ciertas interrogantes. Por ejemplo, las almejas, que son especies menos transitorias que los peces, resultan de mayor utilidad para determinar los puntos específicos de descarga y problemas muy localizados. En general, los organismos bénticos (habitantes de las profundidades) resultan más útiles para realizar los programas de biomonitoreo, en la medida que son mejores indicadores de las características locales debido a que su tasa de dispersión es más limitada.

Por lo general, el biomonitoreo recurre a «especies indicadoras». Dichas especies han demostrado ser indicadores confiables de ciertos parámetros de calidad de agua. Por ejemplo, las moscas de piedra (Plecoptera) están por lo general asociadas con aguas limpias, frías y bien oxigenadas y lechos de guijarros, mientras que las lombrices de agua, u oligochaetes (por ejemplo, Tubifex), tienden a ser asociadas con aguas más tibias, ricas en nutrientes, pobres en oxígeno y de lechos lodosos. La presencia o ausencia de una abundancia relativa de diversas especies puede servir como indicador para la evaluación de la salud o estado del medio receptor. Nuevamente, las observaciones aguas abajo del punto de descarga son comparadas frecuentemente con las observaciones aguas arriba; las diferencias significativas deben ser evaluadas estadísticamente.



**ANEXOF**  
**CASOS TIPO**





## ANEXO F CASOS TIPO

### Texto

- F1 Casos tipo Inco SO<sub>2</sub>-Aire
  - F1.1 Minas Carolin - Tratamiento de la purga de solución gastada con SO<sub>2</sub>-Aire
  - F1.2 Mina Mc Bean - Tratamiento de la purga de solución gastada con SO<sub>2</sub>- Aire
  - F1.3 Mina Ketz River
  - F1.4 Lago Lynn
- F2 Caso tipo de tratamiento con peróxido de hidrógeno
- F3 Caso tipo de degradación natural - Mina Lupin
- F4 Casos tipo de cloración alcalina

### Cuadros

- F1 Minas Carolin - Rendimiento del tratamiento con SO<sub>2</sub> - Aire de la mina Carolin durante el programa intensivo de muestreo
- F2 Evaluación del proceso de tratamiento de la mina McBean
- F3 Parámetros y costos unitarios del tratamiento de cianuro en la mina McBean - 1985
- F4 Rendimiento de la planta de tratamiento por recuperación de productos del proceso SO<sub>2</sub>- Aire de la mina Ketz River - 1990
- F5 Resultados del rendimiento del tratamiento en la minas Giant Yelloknife
- F6 Resumen del rendimiento del sistema de tratamiento de relaves en la mina Lupin - 1991
- F7 Resumen de la calidad del efluente final en la mina Lupin - 1985 a 1991
- F8 Datos del rendimiento de la clorinación alcalina a gran escala de efluentes del molino de oro
- F9 Consumo de reactivos de clorinación alcalina



## ANEXOF CASOS TIPO

### F.1 Información de Casos Tipo con Inco SO<sub>2</sub>-Aire

En las Secciones F.1.1 y F.1.2 se presenta información sobre los casos tipo de evaluación a gran escala realizada en representación de Environment Canada en dos minas canadienses que utilizaban el proceso Inco SO<sub>2</sub>-Aire. Ambos sistemas consisten en un tratamiento de purga de soluciones gastadas de los circuitos Merrill Crowe. En la Sección F.1.3 se presenta información adicional de casos tipo sobre el tratamiento de los relaves CIP y finos de pozas de relaves que usan este proceso.

#### F.1.1 Minas Carolin - Tratamiento de la purga de solución gastada con SO<sub>2</sub>-Aire

Esta mina inició operaciones en 1982 y experimentó un sinnúmero de problemas tanto en la metalurgia como en el tratamiento de desechos (Canviro Consultants, 1988). La Figura E.1 muestra un diagrama de flujo del circuito de molienda de las minas Carolin durante el programa de evaluación. El proceso de molino consistía en el chancado y la molienda seguidos por la flotación de sulfuro y la cianuración del concentrado sulfurado. El oro se extraía utilizando un circuito Merrill Crowe modificado. El grueso derivado de la flotación, que conformaba el 90% del mineral bruto del molino, era descargado a los relaves. El mineral contenía 4,8 g/t de oro que estaba asociado con una pirrotita finamente diseminada en una matriz predominantemente conformada por cuarzo-carbonato-silicato.

Luego de espesar la pulpa madre, los finos del espesador pasaban directamente a la fase de cementación de oro con polvo de zinc. La solución gastada, obtenida después de la cementación, era reciclada hasta la etapa de lixiviación con cianuro. Los gruesos del espesador se filtraban y lavaban en dos fases utilizando agua recirculada para extraer la solución de cianuro con contenido de oro. Este filtrado se descargaba de nuevo en el espesador para extraer oro. Luego, se repulpaban los relaves lavados con agua recirculada y se procesaban en una celda rastreadora por flotación para extraer el grafito con contenido de oro. Luego, los gruesos de la celda rastreadora eran descargados a los relaves.

Con la finalidad de mantener el balance de agua y controlar la concentración de metales y de tiocianato en la solución gastada, fue necesario purgar y tratar una parte de ésta. La purga de solución gastada en principio fue tratada utilizando el proceso de clorinación alcalina. Sin embargo, posteriormente se cambió por el proceso Inco SO<sub>2</sub>-Aire debido al alto costo del cloro y al fracaso del proceso original para cumplir con los criterios de descarga de cianuro total. Aparte de la planta de tratamiento de la purga de solución gastada que utiliza SO<sub>2</sub>-Aire, se usó una planta de tratamiento secundario con clorinación alcalina para tratar los finos de las pozas de relaves antes de descargar a una poza de pulido. Esta planta era necesaria porque los relaves lavados aún contenían suficiente cianuro de modo que no permitían la descarga en forma directa sin un tratamiento posterior.

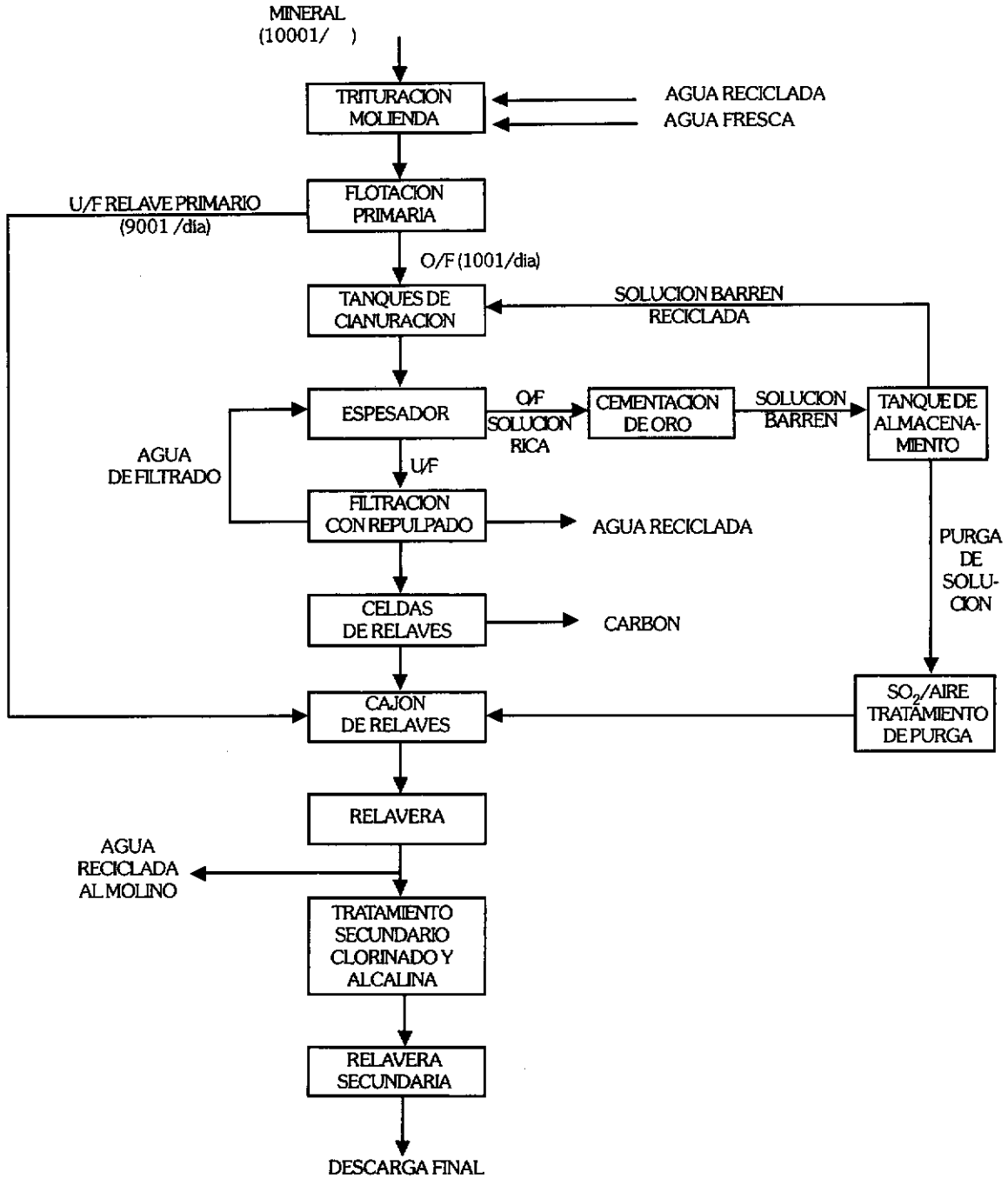
En el Cuadro F.1 se muestran los resultados de los análisis obtenidos durante el programa de evaluación junto con las condiciones operativas promedio. Este cuadro también contiene datos sobre el influente de la poza de relaves, lo cual demuestra que parte de la carga que va a ellas proviene del cianuro residual de los relaves lixiviados, mientras que una porción obviamente se encuentra en la misma agua recirculada. Se informó que cuando el tratamiento de purga de solución gastada estaba operando eficientemente, bajó la concentración de cianuro en el circuito de reciclado, lo cual demostraba que la presencia de cianuro en el agua recirculada se debía al tratamiento insuficiente de la purga de solución gastada.

Los costos de reactivos para el tratamiento de purga de la solución gastada aplicando  $\text{SO}_2$ -Aire se estimaron en \$4.50/Kg de CN separado en base a la utilización de metabisulfito de sodio como fuente del  $\text{SO}_2$ . Aquí no se incluyen los costos de transporte, regalías, energía o mano de obra asociados con la operación del sistema de tratamiento. La relación equivalente de  $\text{SO}_2/\text{CN}$  fue de 5.5 :1. Tomando como base un alimento de 1000 t/d, una concentración de TCN de 1600 mg/L y una velocidad de flujo de purga de solución gastada de 100 L/min, se traduce en un costo de reactivos de \$1.05/t de mineral molido.

Un número de factores hicieron que la situación de las minas Carolin fuera única. La cantidad y reactividad de pirrotita existente en el concentrado de azufre incrementó el consumo de cianuro sobrepasando los niveles experimentados por molinos que procesan mineral pirítico. Esto tuvo como resultado la formación de concentraciones significativas de ferrocianuros en la solución gastada. Con frecuencia, la presencia de pirrotita reactiva requiere una fase de oxidación de sulfuros antes de la cianuración. Procesos tales como tostación, oxidación a presión o biooxidación oxidan el sulfuro convirtiéndolo en sulfato, reduciendo así la actividad de cianicida del sulfuro y liberando en forma potencial mayores cantidades de oro.

Figura F.1

## Diagrama de flujo las Minas Carolin



Cuadro F.1

**Minas Carolin - Rendimiento del tratamiento con SO<sub>2</sub>-Aire durante el programa intensivo de muestreo (30 de marzo a 6 de abril de 1984).**

Parámetro	Purga de Solución Gastada	Purga de Solución Gastada Tratada	Rendimiento de la Separación	Influyente de Poza de Relave	Efluyente de Poza de Relave
Unidades	mg/L	mg/L	(%)	mg/L	mg/L
TQN	1 588	1,2	>99,9	2,5	1,8
WAD-CN	1 080	0,6	>99,9	0,9	1,3
SCN	1 121	843	24,8	130	89,3
CNO	143	1 429	-	239	149
<b>Total Metales</b>					
Cobre Cu	363	-	-		10,8
Hierro Fe	162	-	-		2,3
Zinc Zn	171	-	-		0,1
<b>Metales Disueltos</b>					
Cobre Cu	284	1,8	-	15,3	9,6
Hierro Fe	125	0,6	99,5	1,9	0,7
Zinc Zn	165	2	98,8	0,04	0,06

Todas las concentraciones son valores promedio expresados en mg/L.

**Características Operativas**

Alimento a molienda 1000 t/d

Promedio de flujo de purga de solución gastada 144 m<sup>3</sup>/d

## Consumo de Reactivos

Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CNt	8,1 kg/kg
SO <sub>2</sub> /CN equivalente	5,5 kg/kg
Consumo de cal	5,4 kg/kg de CN
Dosificación de cobre	100 mg de Cu/L
Consumo de cobre	56,5 kg/d de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O

Referencia: Canviro Consultants (1988)

### F.1.2 Mina McBean - Tratamiento de la purga de solución gastada con SO<sub>2</sub>-Aire

El proceso de molienda utilizado en McBean consiste en la cianuración convencional usando el circuito Merrill Crowe CCD con cementación de polvo de zinc para la extracción de oro (Zaida y otros, 1988). En la Figura F.2, se muestra un esquema del circuito de molino de McBean. La molienda en húmedo en solución gastada, reciclada con pH alto, produce un lodo (90% menos malla 200), que pasa a la lixiviación. La lixiviación se realiza con un pH de 11.6 en una solución que contiene aproximadamente 460 mg/L de CN. El residuo lixiviado es separado de la solución madre utilizando dos filtros de tambor que pueden funcionar en serie o en paralelo. El último lavado de estos filtros se hace con agua fresca. La solución madre es clarificada, desaireada y tratada con polvo de zinc para precipitar el oro, que se recupera en un filtro de prensa. La solución gastada es reciclada hasta el circuito de lixiviación. Una parte de la solución gastada es purgada y tratada en un circuito de destrucción de cianuro SO<sub>2</sub>-Aire. El consumo promedio de cianuro en el molino es de 170 kg/d como NaCN ó 0.28% kg/t como mineral. Se recicla aproximadamente el 94% de la solución gastada. El mineral contiene concentraciones significativas de pirota y pirita. El molino opera a 600 t/d, procesando mineral con 3.18 g/l.

El tratamiento de cianuro se realiza en una celda de flotación modificada de cuatro compartimientos. La figura F.3 muestra un esquema del sistema de Tratamiento SO<sub>2</sub>-Aire en la mina McBean. El cobre como solución de sulfato de cobre se agrega a la primera celda del reactor, mientras el SO<sub>2</sub>, en forma de metabisulfito, y la cal se agregan a la segunda celda. Se suministra aire a las tres últimas celdas a una velocidad de 496 L/s, que equivale a 1 L aire/min/L del volumen del reactor. El primer compartimiento tiene una capacidad de 2 m<sup>3</sup>, mientras que las tres celdas de flotación tienen una capacidad de 6 m<sup>3</sup> cada uno. Cada reactor provee 30 minutos de tiempo de retención por un total de 90 minutos, tiempo más que suficiente para tratar la solución gastada. La planta fue originalmente construida para tratar tanto sólidos de pulpa de relaves como purga de solución gastada. El promedio de purga de solución gastada era de 200 L/min. El pH en la segunda celda es monitoreado y controlado a un valor de pH de 8.5. Todas las demás velocidades de alimentación de reactivos se controlan en forma manual. Se utilizan colores para indicar si el

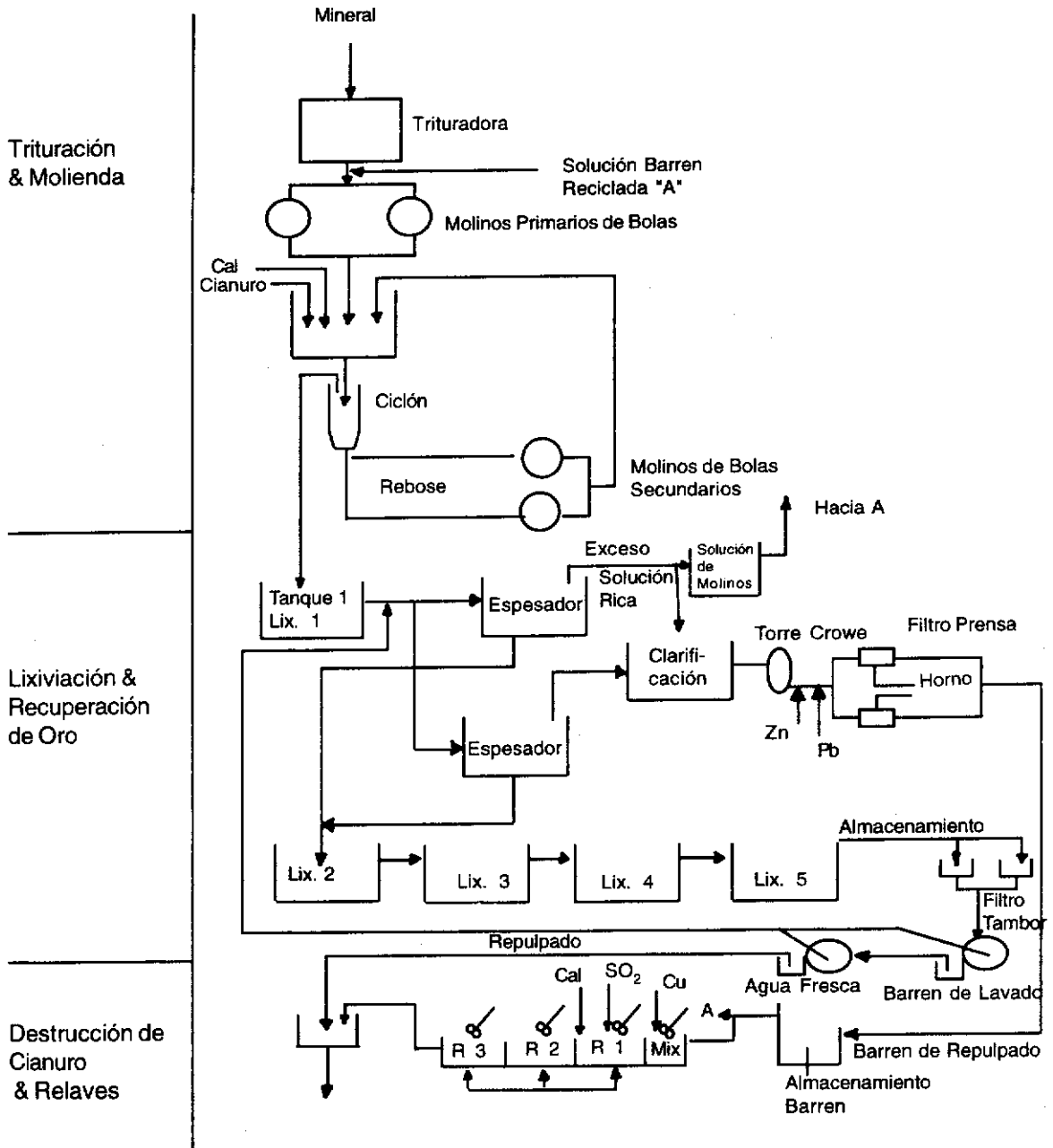


proceso está operando en forma apropiada (es decir, hidróxido de cobre azul verdoso).

En el Cuadro F.2, se muestran los resultados de los análisis junto con las condiciones de operación promedio. Este cuadro también contiene datos del influente y efluente del contenedor de residuos combinados. El grueso de carga de cianuro en la poza de relaves origina relaves repulados.

**Figura F.2**

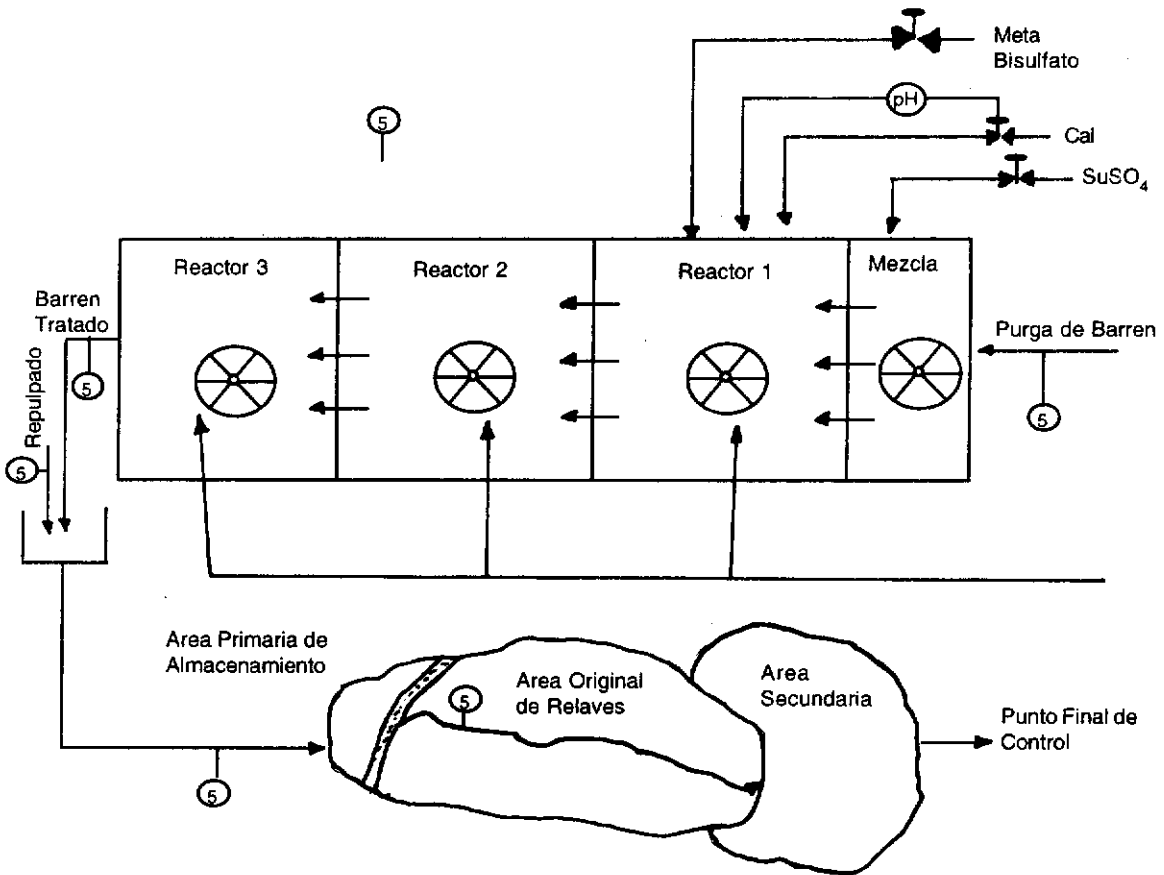
## Diagrama de Flujo de la Planta en la Mina McBean



Además, el balance de la masa de cianuro en el sumidero de relaves indica un incremento de cianuro, posiblemente debido a la lixiviación de cianuro proveniente de sólidos de relaves lavados.

Figura F.3

## Diagrama de Flujo del Tratamiento en la Mina McBean



**Cuadro F.2**

**Evaluación del proceso de tratamiento de la mina McBean**

Parámetro	Flujo					Metal Disueltos			
	Ubicación Muestra	L/min	TCN	WAD -CN	CNO	SCN	Cobre	Hierro	Niquel
Solución gastada	100	365,8	225	44,6	100,7	35,5	45,8	4,13	62
Solución Gastada Tratada	100	0,70	0,16	324,2	82,5	1,21	0,26	0,25	0,2
Relaves Combinados	586	29,4	12,2	52,9	18,9	7,7	5,35	0,51	0,4
Poza de Relaves O/F	932	8,8	5,15	20,6	8,3	3,06	1,59	0,32	0,08

Todas las concentraciones son valores promedio expresados en mg/L.  
Referencia: Zaida y otros, (1988).

**Cuadro F.3**

**Parámetros y costos unitarios del tratamiento de cianuro en la Mina McBean - 1985**

Toneladas Molidas	231284
Volumen de Solución Gastada Tratada (m <sup>3</sup> )	22123
Promedio TCN	375
Horas de Operación Totales	2169

Reactivos Químicos	Consumo Total kg	Costo Unitario \$/kg	Costo Total 1985 \$	Costo por ton \$	Costo por m CN \$
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	63 750	0,55	35 060		
Cal	32 000	0,13	4 160		
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1 716	2,09	3 580		
Total			42 800	0,19	5,16
Labor Operativa			10 000	0,04	1,21
Mantenimiento			22 510	0,10	2,71
Energía			3 700	0,02	0,45
Regalías			42 325	0,18	5,10
Total			164 135	0,48	14,63

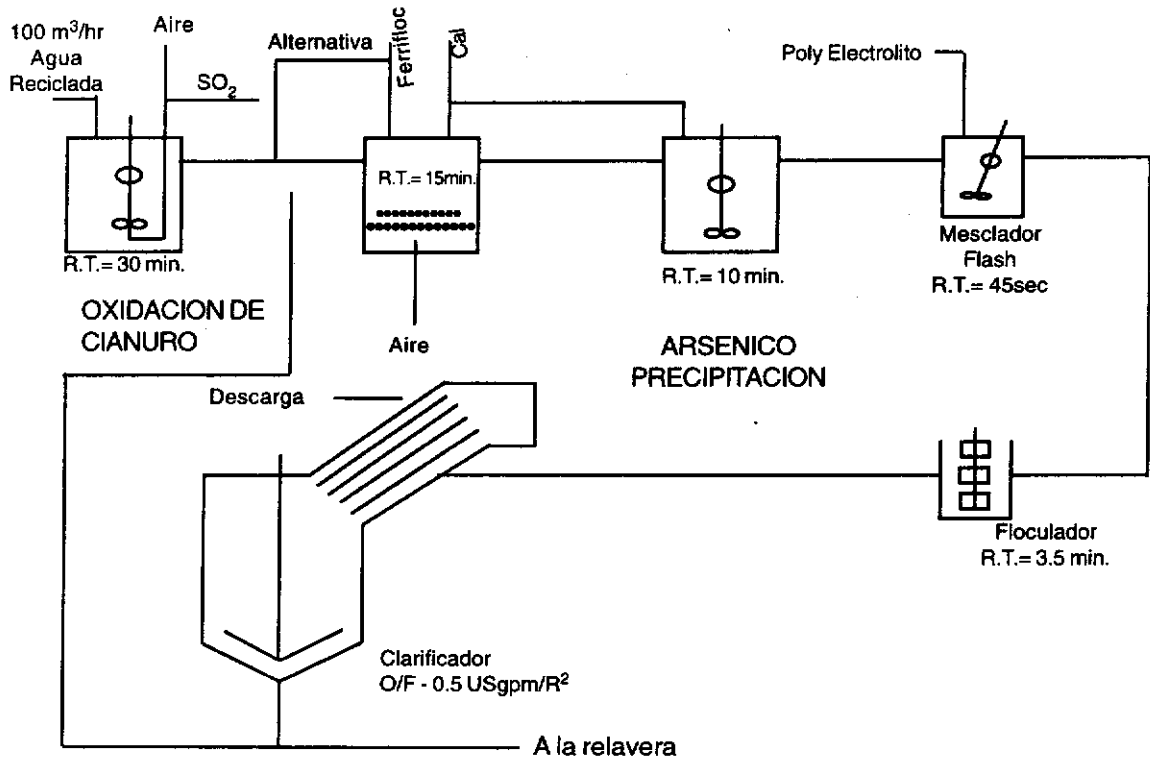
Referencia: Zaida y otros, (1983).

El promedio de consumo de reactivos fue de 7,7 kg de metabisulfito/kg de CN destruido, lo que equivale a 5,1 kg de SO<sub>2</sub>/kg de CN, Los costos operativos totales de 1985 en McBean, incluyendo mano de obra, mantenimiento, energía y regalías, están indicados en el Cuadro F.3. Los costos unitarios reportados fueron de \$14.14/kg CN ó \$0.52/t de alimentación de molino.

### F.1.3 Mina Ketz River

La mina Ketz utiliza el circuito CIP convencional para extraer oro de un mineral de óxido que contiene cantidades considerables de escorodita o arsenato férrico. La instalación incluye tanto una planta de tratamiento de relaves de molienda primaria para la destrucción de cianuro, así como una planta de tratamiento secundario de finos de pozas de relaves para separar el cianuro y el arsénico. El trabajo de la evaluación del proceso dirigido por Inco durante la fase de desarrollo indicó que el proceso Inco SO<sub>2</sub>-Aire podía tratar el cianuro y el cobre presente en la pulpa de relaves en forma satisfactoria, pero no podía reducir el arsénico soluble para cumplir con las normas de descarga. Para satisfacer los criterios permisibles en el punto de descarga, se construyó un sistema secundario de tratamiento para arsénico y cianuro. En la Figura F.4 se presenta un esquema de la planta de tratamiento de agua reciclada que inició operaciones en 1989.

**Figura F.4**  
**Mina Ketz River**  
**Diagrama de Flujo del Proceso de Recuperación de la Planta de Tratamiento**



## Cuadro F.4

### Mina Ketzá River Rendimiento de la planta de tratamiento para recuperación de productos del proceso SO<sub>2</sub>-Aire en la mina Ketzá River - 1990

#### Influente

	pH	WAD-CN mg/L	Arsénico mg/L	Cobre mg/L	Zinc mg/L	Amoniaco mg/L
Mayo	8,33	9,95	15,60	8,5	0,03	32,8
Junio	8,74	14,40	10,10		0,15	38,0
Julio	8,45	11,52	3,70	5,15	0,11	12,5
Agosto	9,93	15,20	1,92	8,66	0,28	22,0
Setiembre	9,86	17,60		9,69	0,29	24,0
Octubre	9,42	21,20	1,55	9,99	0,83	29,6
Promedio	9,12	14,98	6,57	8,40	0,28	26,5

#### Efluente

	Flujo M3	WAD-CN mg/L	Arsénico mg/L	Cobre mg/L	Zinc mg/L
Mayo	29 111	0,059	0,060	0,098	0,053
Junio	36 519	0,026	0,075	0,095	0,079
Julio	43 895	0,035	0,117	0,056	0,100
Agosto	34 553	0,059	0,121	0,065	0,115
Setiembre	32 604	0,086	0,054	0,094	0,102
Octubre	26 320	0,078	0,060	0,155	0,195
Promedio		0,057	0,081	0,094	0,107

#### Características Operativas

Volumen tratado total	203 002 m <sup>3</sup>
Promedio CN	14,98 mg/L
Consumo Total SO <sub>2</sub>	113 430 kg
Cianuro Total Retirado	2 987 kg

#### Consumo de Reactivo

SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0,6	kg SO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub> /CN	38,1	kg SO <sub>2</sub> /kg CN removido

Referencia: Bergen (1991).

El tratamiento de cianuro se realiza en las dos celdas de flotación que operan en serie, mientras que la separación de arsénico se realiza en el tercer tanque de agitación utilizando sulfato férrico. La cal se agrega para controlar que el pH sea de 8,9 a 9,1 en las dos primeras celdas para tratar el cianuro y de 6,8 a 7,5 en la tercera celda para precipitar el arsénico. Se utiliza un sistema de reciclaje de fango de alta densidad con un clarificador de placas para mantener la existencia de sólidos, que sirve para cumplir con los criterios de efluente para el arsénico. En el Cuadro F.4 se presentan datos del rendimiento del tratamiento en 1990. Estos datos demuestran que con bajas concentraciones de CN, las relaciones de  $\text{SO}_2/\text{CN}$  pueden ser significativamente mayores que las relaciones estequiométricas debido a la demanda de amoníaco, tiocianato y metales reducidos en los residuos y al requisito de cumplir con los criterios de bajo contenido de cianuro y metal, es decir, cobre.

#### **F.1.4 Lago Lynn**

Devuyt y otros (1989) han descrito más acerca de la experiencia operativa con el uso del proceso  $\text{SO}_2$ -Aire para tratar los finos de las pozas de relaves en el caso de la mina Lynngold del Lago Lynn, Manitoba. Este sistema trata agua con un contenido de 100 mg/L de CN y 10 mg/L de Cu para producir un efluente con 0,6 mg/L de CN y 0,1 mg/L de Cu utilizando dosificaciones de 6 Kg de  $\text{SO}_2/\text{CN}$ , 0,1 Kg de Cu/kg de CN y 2,9 kg de  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{kg}$  de CN.

#### **F2 Tratamiento con peróxido de hidrógeno Caso Tipo - Minas Giant Yellowknife**

Las evaluaciones de los sistemas de tratamiento con peróxido de hidrógeno realizadas para Environment Canada brinda una buena información en lo referente al uso de este proceso (Wastart Ltd, 1991). Ambos sistemas tratan los finos de las pozas de relaves. En la presente sección se describe el sistema Giant Yellowknife.

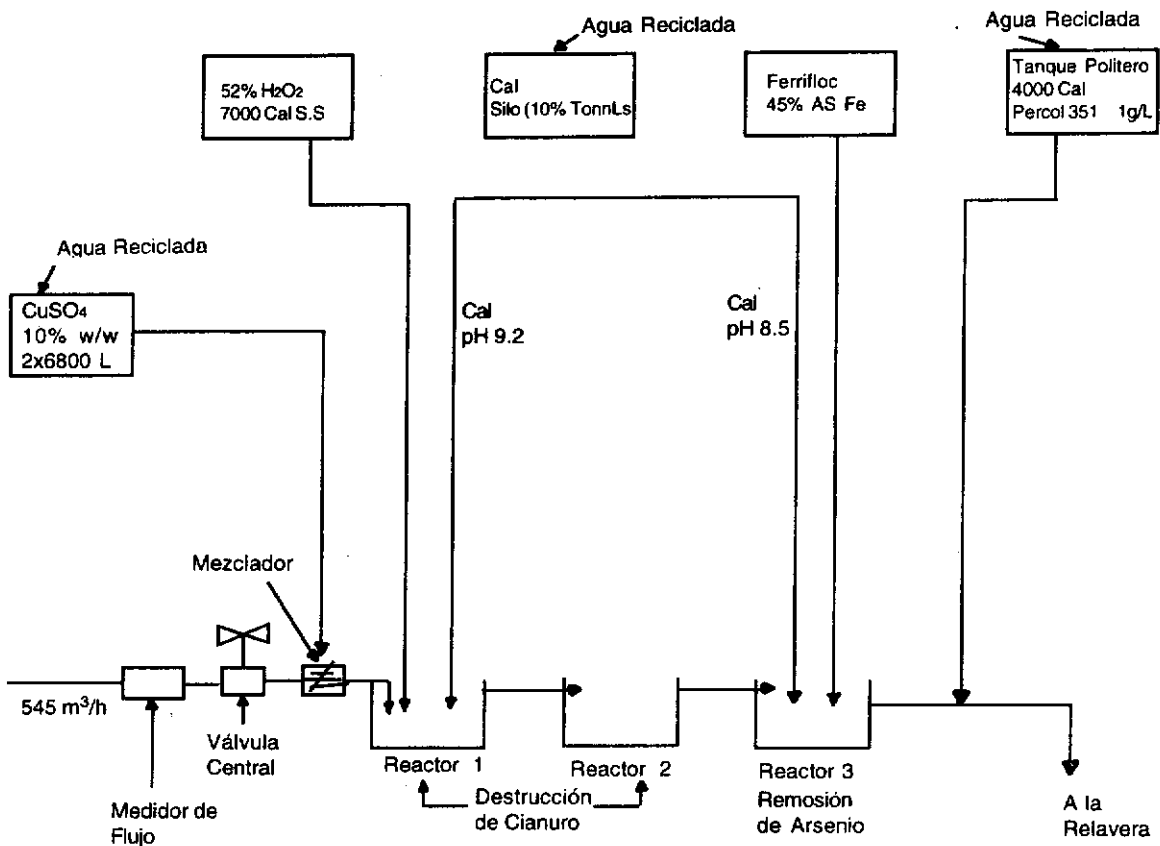
El diseño del sistema Giant Yellowknife se basó en la modificación de una planta de clorinación alcalina, originalmente construida para tratar el cianuro y el arsénico de los finos de las pozas de relaves. La Figura F.5 muestra un esquema del sistema de tratamiento modificado de Giant Yellowknife. Esta planta opera por temporadas a una velocidad adecuada para corregir el balance de agua. El sistema convertido consiste en tres reactores colocados en serie, cada uno provee un tiempo de retención de 20 minutos. Se agrega peróxido de hidrógeno y cobre al Reactor # 1 para oxidar el cianuro. Asimismo, se le añade cal para controlar que el pH se mantenga en 9,2. El segundo reactor en serie brinda un tiempo de retención adicional, con el fin de permitir que la reacción de oxidación se realice. En el Reactor # 3, se añade la solución de sulfato férrico para precipitar el arsenato férrico básico junto con la cal, que se agrega para controlar el pH. Se agrega polielectrolitos a los finos a partir del tercer reactor para intensificar la clarificación en la poza final de asentamiento. Los finos de la poza de asentamiento son descargados a una planta

de adsorción de carbón activado para el pulido previo a la eliminación.

Durante un programa intensivo de muestreo de tres días, se recolectaron muestras en varios lugares de la planta para controlar el funcionamiento. En el Cuadro F.5 se muestra un resumen de estos resultados. El cianuro total se redujo pasando de 26,49 a 1,84 mg/L a través de la planta. La poza de asentamiento y la planta de carbón redujeron más aún la concentración de TCN a 0,32 mg/L. Se redujo el nivel de cobre pasando de 13,45 a 2,36 mg/L en la planta y posteriormente a 0,51 mg/L después de pasar por la planta de carbón. Los datos de los análisis también indican que se eliminó una porción del arsénico soluble influente durante la fase de tratamiento de cianuro, posiblemente debido a la precipitación del arsenato cúprico básico. La dosificación de  $H_2O_2$  durante este proceso fue de 4,64 kg  $H_2O_2$ /kg de CN separado. Los costos de reactivos para la temporada 1989 se calcularon en \$0,36/m<sup>3</sup> de agua residual procesada, sólo en lo que respecta a contenido de cianuro. El costo de reactivos combinado para cianuro y arsénico se estimó en \$0,45/m<sup>3</sup>.

**Figura F.5**

## Minas Giant Yellowknife Diagrama de Flujo del Tratamiento con Peróxido de Hidrógeno





**Cuadro F.5**

## Minas Giant Yellowknife en los Resultados del rendimiento del tratamiento

Ubicación	Fluido	TNC	WAD	CNO	SCN	Cobre	Hierro	Niquel	Zinc	Arsénico
Muestra	m <sup>3</sup> /h		-CN							
Influente de planta	566	26,49	26,18	29,1	43,7	13,30	0,34	1,57	2,51	
Reactor #1		1,71	1,66	63,2	44,4	3,22	0,18	0,73	0,04	12,36
Reactor #2		1,68	1,57	64,9	43,9	2,90	0,23	0,54	0,05	11,03
Reactor #3		1,84	1,78	54,9	43,7	2,36	0,66	0,92	0,24	2,60
Efluente de Poza de Asentamiento		1,10	0,84	55,6	39,6	0,96	0,52	0,61	0,46	0,98
Descarga Final		0,32	0,31	47,9	35,3	0,51	0,12	0,60	0,15	0,82

Todas las concentraciones están expresadas en mg/L.  
Referencia: Wastard Ltd. (1991).

### F.3 Caso tipo de Degradación Natural - Mina Lupin

En la mina Lupin de Echo Bay, se utiliza el proceso de degradación natural como única manera de tratar cianuro (Wilson, 1989). La velocidad actual de molienda en Lupin es de 1800 l/d. Aproximadamente 850,000 m<sup>3</sup> de relaves son descargados anualmente a un represamiento de relaves que consiste en dos pozas separadas con un área total de 115 ha, una profundidad promedio de 5 m y un tiempo de retención aproximado de dos años. Esta área de relaves inició actividades en 1982, pero no se obtuvieron los primeros finos hasta 1985. El represamiento de relaves original era una sola cuenca que se dividió en dos con la construcción de diques internos en el período 1985-86. Los finos de la poza de relaves se dejan salir de la segunda poza todos los años a fines del verano, durante un período que fluctúa entre 3 y 4 semanas. Una vez que se baja el volumen de la poza 2, se procede a efectuar la misma acción con la Poza 1 transfiriendo parte de su contenido a la Poza 2. Se agrega sulfato férrico a los finos en tránsito entre las dos pozas para precipitar el arsénico durante la transferencia. Durante la descarga de 1991, las concentraciones de cianuro, cobre y arsénico en el efluente alcanzaron un promedio entre 0,02, 0,034 y 0,12 mg/L respectivamente. En el cuadro F.6, se muestra un resumen de los resultados de los análisis en la Mina Lupin para 1991 y en el Cuadro F.7 se muestra en resumen de los datos de efluente final de 1985 a 1991.

# Anexo F

Cuadro F.6

## Resumen del rendimiento del sistema de tratamiento de relaves en la Mina Lupin - 1991

Parámetro	Relaves de Molienda*	Poza 1* en Represa J	Poza 2 Decantación	Limites de Licencia de Agua	
				Promedio	Máximo
pH	10,48	7,93	6,82	>6,0	>6,0
NFR	-	2,4	4,8	15,0	30,0
Total Cianuro	166	0,05	0,019	0,8	1,6
Total Arsénico	8,10	1,22	0,12	0,50	1,00
Total Zinc	22,4	0,020	0,208	0,30	0,60
Total Plomo	<0,005	<0,004	<0,005	0,05	0,10
Total Niquel	0,42	0,01	0,067	0,10	0,20
Total Cobre	5,0	0,033	0,034	0,15	0,30

Todas las concentraciones son valores promedio expresados en mg/L.

\* Análisis hecho sobre una muestra filtrada a través de un filtro GFC Whatman.

\*\* Calidad del agua de la Poza 1 antes del tratamiento en la Represa J.

Referencia: Wilson (1991).

**Cuadro F.7**

**Resumen de la calidad del efluente final en la Mina Lupin  
1985 a 1991**

Año	pH	NRR	Total CN	Total As	Total Metales				
					Zn	Pb	Ni	Fe	Cu
1985	7,51	12,7	0,06	0,62	0,185	<0,004	0,037	2,05	0,088
1986	7,19	27,3	0,26	0,38	0,148	<0,004	0,051	1,99	0,204
1987	7,39	6,8	0,24	0,22	0,094	<0,004	0,052	0,88	0,221
1988	7,40	4,8	0,06	0,32	0,11	<0,004	0,045	0,82	0,074
1989	7,16	8,0	0,07	0,39	0,155	<0,004	0,049	0,94	0,040
1990	6,98	5,1	0,09	0,19	0,128	<0,004	0,052	1,24	0,029
1991	6,82	4,8	0,02	0,12	0,208	<0,004	0,067	0,55	0,034

Todas las concentraciones son valores promedios expresados en mg/L.

Referencia: Wilson (1991).

## F.4 Caso tipo de clorinación alcalina

En la literatura se informa de un número de evaluaciones a gran escala. Ingles y Scott (1987) resumieron los resultados de cuatro plantas. Según éstos, en Mosquito Creek, Baker Mine y Carolin, se trataba el cianuro y los metales existentes en la purga de la solución gastada, mientras que en Giant Yellowknife se trataba el cianuro, los metales y el arsénico existentes en los finos de las pozas de relaves. En todos los casos, la clorinación alcalina separó con efectividad WAD y CN alcanzando valores de 98,7% a 99,9%. Sin embargo, los sistemas que tenían concentraciones significativas de cianuro de hierro, tales como las minas Carolin, no tuvieron resultados muy efectivos en la separación de TCN. En el Cuadro F.8, se muestran los datos de rendimiento de estas plantas y en el Cuadro F.9 datos sobre el consumo de reactivos.

En todos los casos, el consumo de cloro fue significativamente mayor que la relación esteoimétrica de la reacción cloro/cianuro debido a la presencia de otras especies oxidables en la solución. Todas las soluciones de purga de solución gastada contienen concentraciones considerables de tiocianato, el cual obviamente tenderá a incrementar el consumo de cloro. En el caso de Giant Yellowknife, se consumió más cloro debido a la demanda que requirió la oxidación de arsénico a arsenato. Ingles y Scott hicieron estimados de costo de reactivos para estas operaciones utilizando precios unitarios F.O.B. Vancouver de 1984. Los costos por kilos de cianuro destruido se estimaron en \$12,70, \$4,54 y \$11,95 para Mosquito Creek, Naker y Giant Yellowknife, respectivamente. El costo del transporte hasta el lugar en cuestión incrementaría en forma sustancial los costos reales de reactivos sobre estos valores.

## Cuadro F.8

### Datos del rendimiento de la clorinación alcalina a gran escala de efluentes del molino de oro

Mina	TCN	WAD- cn	SCN	Cu	Fe	N	Zn	As	NH3	TRC
<b>Baker</b>										
Influente	2000	1900	1100	290	2,4	-	740	-	-	-
Efluente	8,3	0,7	-	5,0	2,8	-	3,9	-	-	2800
% Remoción	99,6	99,9	-	98,3	-	-	99,5	-	-	-
<b>Carolin</b>										
Influente	1000	710	1900	97	150	-	110	-	-	-
Efluente	170	0,95	-	0,38	53	-	5,8	-	-	190
% Remoción	83	99,9	-	99,6	64,7	-	94,7	-	-	-
<b>Mosquito Creek</b>										
Influente	310	226	330	10,0	9,4	-	93	-	-	-
Efluente	25	0,49	-	0,33	8,0	-	1,4	-	-	320
% Remoción	91,9	98,8	-	96,7	14,9	-	98,5	-	-	-
<b>Giant Yellowknife</b>										
Influente	7,5	7,1	6,3	6,7	<0,1	1,2	0,1	12,1	-	-
Efluente	1,3	1,2	1,0	0,09	<0,1	0,7	0,1	-	-	-
% Remoción	82,7	85,1	84,1	98,7	-	41,7	-	-	-	-
Contenedor de Pulido O/F	0,15	0,09	-	0,03	<0,1	-	<0,1	0,14	9,4	1,1
% Remoción	98	98,7	-	99,6	-	-	-	99,7	-	-

Todas las unidades se expresan en mg/L salvo que se especifique lo contrario,

TCN- cianuro total por destilación.

WAD-CN - cianuro disociable de ácido bajo por Método ASTM O.

TRC- residuo total de cloro.

Referencia: Ingles and Scott (1987).

# Anexo F

**Cuadro F.9**

## **Consumo de reactivos de la clorinación alcalina**

		<b>Mosquito Creek 1983</b>	<b>Baker 1983</b>	<b>Giant 1983</b>	<b>Yellowknife 1984</b>
<b>Parámetros Operativos</b>					
	t/d	100	100	1 200	1 200
Alimentación a Molienda					
Volumen Tratado	m3/d	16,5	14,4	7 970	8 890
TCN Conc.	mg/L	310	2 000	9	8
<b>Consumo de Reactivos</b>					
Cal CaO	kg/m3	3,64	4,17	0,36	0,30
	kg/kg TCN	11,73	2,08	40,6	38,2
	kg/t	0,60	0,60	2,39	2,21
Cloro Cl2	kg/m3	5,45	13,0	0,12	0,13
	kg/kg TCN	17,6	6,5	13,5	16,4
	kg/t mineral	0,90	1,88	0,80	0,95

Resumido de Ingles y Scott (1987).



**ANEXO G**

**HOJAS DE INFORMACION SOBRE MEDIDAS  
DE SEGURIDAD PARA MATERIALES**





# Anexo G

## ANEXO G

### HOJAS DE INFORMACION SOBRE MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA MATERIALES

Cianuro de sodio	G 1
Dióxido de azufre	G 6
Metabisulfito de sodio	G 12
Peróxido de hidrógeno	G 19
Hidróxido de calcio	G 23
Cal hidratada Texlime	G 26
Oxido de calcio	G 28
Carbonato de calcio	G 30



## CIANURO DE SODIO

### IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

Nombre del Producto: CIANURO DE SODIO

Nombres Comunes/Sinónimos: CIANOBRİK (R); CYANOGRAN (R); CIANURO DE SODIO; PRUSIATO DE SODA

Fórmula: NaCN

Clasificación de Peligro

SALUD: 3

FUEGO: 0

REACTIVIDAD: 0

OBSERVACIONES: NINGUNA

ESCALA CLASIF. PELIGRO:

0 = MINIMO      3 = SERIO

1 = LEVE          4 = SEVERO

2 = MODERADO

### INGREDIENTES PELIGROSOS

Limites de Exposición, mg/m<sup>3</sup>

OSHA ACGIH OTROS

Componente	%	Pel	Tlv	Límite	Peligrosidad
CIANURO DE SODIO	> 99	5(CN)	5(CN)	NINGUNO	MUY TOXICO
		(piel)	(piel)		

(R) Marca Registrada De Dupont Company

### PROPIEDADES FISICAS

Punto de ebullición: 2725 °F

Presión de vapor, MM HG/20 °C: NULO

Punto de fusión: 1047 °F

Densidad de vapor (aire=1): NO APLICABLE

Gravedad Específ. (Agua=1): 1,6

Solubilidad en agua, %: 37

Aspecto y olor: Blanco, sólido granulado; ligero olor a amoníaco y almendras

Tasa de evaporación (Butil Acetato=1): No Aplicable

### PRIMEROS AUXILIOS

Primeros auxilios para la exposición al cianuro:

Las acciones a tomarse en caso de exposición al cianuro deben planificarse y practicarse antes de comenzar a trabajar con este producto químico (en la mayoría de casos, el envenenamiento con cianuro causa una coloración rosada a roja de la piel engañosamente saludable. Sin embargo, si hay daño físico o falta de oxígeno, el color de la piel puede tornarse azulado.)

El tratamiento para el envenenamiento con cianuro puede administrarse de dos maneras: «primeros auxilios» y «tratamiento médico». Ambos requieren una acción inmediata para evitar mayores daños o la muerte. Por lo general, los primeros auxilios con nitrito de amilo y oxígeno son administrados por cualquier persona que se encuentre cerca antes de que llegue la ayuda médica. El tratamiento médico consiste en inyecciones intravenosas, debiendo ser administrado por personal médico calificado. Aun cuando haya un médico o un enfermero presente, la necesidad de un tratamiento rápido impone el tratamiento de primeros auxilios con nitrito de amilo y oxígeno mientras se preparan los materiales de tratamiento médico para la aplicación de la inyección intravenosa. La experiencia demuestra que la administración oportuna de primeros auxilios por lo general constituye el único tratamiento necesario.

Se administra tratamiento médico cuando la víctima no responde a los primeros auxilios. Consiste en una mayor cantidad de antídoto, donde se incluye tiosulfato de sodio para destruir químicamente el cianuro presente en el cuerpo. No obstante, incluso en condiciones óptimas, puede administrarse nitrito de amilo con más rapidez y puede ser usado aún si se sigue el tratamiento médico para envenenamiento con cianuro.

#### Primeros auxilios - instrucciones para administrar el antídoto nitrito de amilo y oxígeno

1. Consciente: Si la víctima ha inhalado y/o absorbido cianuro y se encuentra consciente, basta con administrarle oxígeno. Sin embargo, si no está totalmente consciente o muestra signos de envenenamiento, siga las instrucciones del párrafo 2 más adelante. En caso de haber ingerido cianuro, consulte primeros auxilios - gestión de cianuro.
2. Inconsciente pero respira: quiebre una ampolla de nitrito de amilo y vierta el contenido en un pedazo de tela. Manténgalo debajo de la nariz de la víctima durante 15 segundos. Luego, retírelo durante 15 segundos. Repita estos pasos 5 o 6 veces. De ser necesario, utilice una ampolla nueva cada 3 minutos hasta que la víctima recobre la conciencia (usualmente 1-4 ampollas). Proporcionar oxígeno para ayudar a la recuperación.
3. Sin respiración:
  - a. Administre respiración artificial, de preferencia con un resucitador de oxígeno. Administre el antídoto (nitrito de amilo) colocando una ampolla rota en el dispositivo para el rostro del resucitador. Cerciórese de que la ampolla no ingrese a la boca de la víctima y la atore.
  - b. Si emplea respiración artificial manual, administre el antídoto nitrito de amilo, tal como se indica en el párrafo 2 que antecede, pero hay que mantener la primera ampolla de nitrito de amilo debajo de la nariz, reemplazándola cada 3 minutos.
4. Notas sobre el nitrito de amilo:
  - a. El nitrito de amilo es muy volátil e inflamable. No fume ni lo utilice en la cercanía de fuentes de ignición.

- b. Si se administra tratamiento a una víctima envenenada en un área con viento o corriente de aire, consiga algún objeto (frazada, camisa, biombo, tambor, o tape con las manos) para evitar que los vapores del nitrito de amilo se esparzan. mantenga la ampolla debajo de la nariz. el objetivo es hacer que el nitrito de amilo ingrese a los pulmones de la víctima.
- c. Las personas que asistan a la víctima deben evitar la inhalación del nitrito de amilo para que no sientan somnolencia y pierdan capacidad para atender al envenenado.
- d. No lo use con exceso. El nitrito de amilo dilata los vasos sanguíneos y baja la presión arterial. Si bien el uso excesivo puede poner a la víctima en shock, esto no ha ocurrido en la practica en las instalaciones productivas de Dupont. la compañía no tiene conocimiento de muerte a causa del tratamiento con nitrito de amilo.

En caso de inhalación de cianuro: traslade la víctima a un lugar con aire fresco. Acuéstela y adminístrele el antídoto nitrito de amilo y oxígeno. Qúitele las ropas contaminadas. Mantenga tranquila y abrigada a la víctima. Llame a un medico.

En caso de contacto con los ojos: enjuague de inmediato los ojos con abundante agua. Quite las ropas contaminadas; mantenga tranquila y abrigada a la víctima. Llame a un médico.

En caso de contacto con la piel: lave la piel para eliminar el cianuro mientras le quita toda la ropa contaminada, incluyendo los zapatos. No se demore. La absorción a través de la piel puede deberse a polvo de cianuro, soluciones de cianuro o vapor de HCN. La absorción es más lenta que la inhalación. Usualmente toma minutos para manifestarse en comparación con la inhalación que lo hace en segundos.

Siga las instrucciones de primeros auxilios para administrar el antídoto nitrito de amilo y oxígeno en caso de que se necesite tratamiento. El contacto severo con la piel tal vez no requiera tratamiento si: 1) no ha habido inhalación o ingestión y 2) el cianuro ha sido eliminado oportunamente lavando la piel y sacándose la ropa contaminada. Si el contacto con la piel es prolongado, puede haber envenenamiento con HCN acompañado de náuseas, pérdida de conciencia y muerte si no se retira la fuente de ingesta de cianuro y no se administra tratamiento. Incluso después de lavar la piel, la víctima debe estar en observación durante por lo menos 1 o 2 horas porque el cianuro absorbido puede seguir actuando en la circulación. Lave la ropa antes de volver a usarla y destruya los zapatos contaminados.

En caso de ingestión:

Consciente: administre de inmediato al paciente medio litro de solución de tiosulfato de sodio al 1% (o abundante agua) e induzca el vomito introduciendo un dedo en la garganta. Repita hasta

que el líquido del vómito sea transparente. Nunca administre nada por vía oral a una persona inconsciente. Llame a un médico.

Inconsciente: siga el procedimiento de primeros auxilios indicado en los párrafos 2 y 3 que anteceden y llame a un médico. Si la víctima recobra la conciencia, siga las instrucciones del párrafo «consciente» que antecede.

Nota para el médico: por lo general, el tratamiento médico es administrado por un médico, pero puede ser administrado por un «paramédico» calificado y entrenado cuando surja la necesidad y en aquellos lugares en que las leyes locales lo permitan.

Mientras se preparan las inyecciones de nitrito de sodio y tiosulfato de sodio, utilice nitrito de amilo y oxígeno de la manera indicada en las instrucciones para dar primeros auxilios con nitrito de amilo. Cuando estén listas y si la víctima no responde a los primeros auxilios, primero inyecte por vía intravenosa la solución de nitrito de sodio (10 ml de una solución al 3%) a una velocidad de 2.5 ml/minuto. Luego, aplique de inmediato la inyección de tiosulfato de sodio (50 ml de una solución al 25%) a la misma velocidad, teniendo cuidado de evitar la extravasación.

Este es un tratamiento realmente prolongado (24 minutos), ya que se inyecta un total de 10 + 50 ó 60 ml a una velocidad de 2,5 ml/minuto. Hay que considerar la talla y las condiciones de la víctima a medida que se administra el tratamiento. No es fundamental administrar las cantidades completas, basta con iniciar el tratamiento. La aplicación de inyecciones puede interrumpirse en cualquier momento si la recuperación es evidente.

Vigile continuamente al paciente durante 24-48 horas en caso de que la exposición al cianuro haya sido severa. Si vuelven a presentarse los síntomas durante este periodo, repita el tratamiento usando solo la mitad de la cantidad de las soluciones de nitrito de sodio y tiosulfato de sodio. Hay que evitar el abuso de los productos químicos del tratamiento médico, ya que la dosis prescrita es la tercera parte de la dosis letal para un individuo promedio.

Si se desarrollan signos de metemoglobinemia excesiva (es decir, piel y membranas mucosas azuladas, vómitos, shock y coma), hay que administrar una solución de azul de metileno al 1% por vía intravenosa. Hay que administrar una dosis total de 1 a 2 mg/kg de peso corporal durante un periodo de 5 a 10 minutos, la misma que debe repetirse después de una hora de ser necesario. Además, la inhalación de oxígeno puede ser útil. Hay que considerar la transfusión de sangre fresca entera si ha habido daño mecánico con sangrado externo o interno y una exposición al cianuro en forma simultánea.

Según la experiencia de Dupont Company, productor de cianuro, el tratamiento de casos de envenenamiento con cianuro con primeros auxilios usando nitrito de amilo y oxígeno fue efectivo,

siendo el único tratamiento necesario en la mayoría de casos. En pocos casos, se requirió tratamiento médico con inyecciones intravenosas. Ambos procedimientos han tenido éxito.

## INFORMACION SOBRE RIESGOS PARA LA SALUD

Rutas primarias de exposición: inhalación, absorción por la piel.

### Signos y síntomas de la exposición

Inhalación: la inhalación de polvo causa irritación de las vías respiratorias y puede ser fatal.

Contacto con los ojos: el polvo irrita los ojos, de tal modo que el contacto prolongado puede quemarlos y/o dañarlos.

Contacto con la piel: la exposición al polvo causa irritación. El contacto prolongado o repetido puede provocar escozor caracterizado por erupciones maculares, papilares y vesiculares. Con frecuencia, hay infección secundaria. A través de la piel, pueden absorberse cantidades fatales de cianuro de sodio.

Ingestión: la ingestión de cianuro sólido puede causar la muerte. El cianuro inhibe la oxidación tisular provocando la muerte por asfixia química.

Efectos crónicos de la exposición: se informa que la exposición a pequeñas cantidades de compuestos de cianuro durante periodos prolongados causa pérdida de apetito, cefalea, debilidad, náuseas, somnolencia y síntomas de irritación de las vías respiratorias altas y de los ojos.

Condiciones médicas generalmente agravadas por la exposición: no se ha informado de ninguna.

## DATOS SOBRE TOXICIDAD

Oral: RAT Ld50 = 6.44 Mg/Kg ; Ldlo Humano = 2,857 Mg/Kg.

Dérmica: No hay datos.

Inhalación: No hay datos.

Cancerinogenicidad: No es considerado un material cancerígeno.

## PROTECCION PERSONAL

Ventilación: la ventilación local por aspiración mecánica es capaz de minimizar las emisiones de polvo en el punto de uso.



Protección de las vías respiratorias: si las condiciones de uso generan polvos, utilice una mascarilla de respiración adecuada para los niveles de emisión. Las mascarillas de respiración pueden ser máscaras con purificador de aire que cubra todo el rostro y tenga filtros especiales, un dispositivo de respiración autónomo en el modo demanda de presión o una máscara con suministro de aire.

Protección de los ojos: gafas antiquímicas, salvo que también se use una mascarilla de respiración que cubra todo el rostro. Por lo general, se reconoce que no deben usarse lentes de contacto al trabajar con productos químicos porque pueden contribuir con la gravedad del daño a los ojos.

Ropa protectora: camisa de manga larga, pantalones, botas de goma, guantes de goma y mandil de goma.

Otras medidas de protección: debe haber colirio para ojos y duchas de seguridad en la cercanía listos para ser usados. Debe haber personal capacitado listo para usar el equipo de primeros auxilios y los suministros para tratamiento médico, incluyendo resucitadores.

## INFORMACION EN CASO DE INCENDIO Y EXPLOSION

Punto de ignición, en°F: No inflamable.

Método empleado: No aplicable.

Limites inflamables en aire % superior: No aplicable.

Límite inflamable en aire % inferior: No aplicable.

Medios extinguidores: inundar con agua. No use  $\text{CO}_2$  que reacciona con el cianuro de sodio produciendo gas de cianuro de hidrógeno que es muy tóxico e inflamable.

Procedimientos especiales para combatir el incendio: las personas que combatan el incendio deben usar equipo de respiración autónomo y ropa de seguridad. Aplique chorros de agua para enfriar los contenedores vecinos y estructuras expuestas al fuego.

El cianuro de sodio se disuelve fácilmente en agua. Por lo tanto, la solución de cianuro puede expandirse si los contenedores se abren. Los derrames deben contenerse y neutralizarse con hipoclorito.

Tenga mucho cuidado de no inhalar el humo durante un incendio porque puede liberarse HCN gaseoso que es muy tóxico.

Peligros de incendio y explosión: el gas de cianuro de hidrógeno es inflamable y muy tóxico.

## REACTIVIDAD PELIGROSA

Estabilidad: la humedad causa descomposición.

Polimerización: no hay probabilidad de que ocurra.

Condiciones que deben evitarse: humedad, calor.

Materiales que deben evitarse: reacciona en forma violenta con oxidantes fuertes. Pueden desarrollarse grandes cantidades de gas de cianuro de hidrógeno (HCN) que es muy tóxico e inflamable debido al contacto con ácidos. El agua o una solución alcalina suave puede producir cantidades peligrosas de HCN en áreas confinadas. El dióxido de carbono del aire es suficientemente ácido y puede liberar gas de cianuro de hidrógeno que es muy tóxico a partir de las soluciones de cianuro.

Productos de descomposición peligrosos: HCN y gases de amoníaco venenosos.

## DERRAME, FUGA Y PROCEDIMIENTOS DE ELIMINACION

Acciones que deben emprenderse en caso de derrame o fuga: use equipo de seguridad con botas de goma, guantes de goma, mandil de goma y un dispositivo de respiración autónomo. Si el derrame o fuga es pequeño, bastara con una mascarilla de respiración con purificador de aire que cubra todo el rostro, equipada con filtros especiales. En cualquier caso, use siempre protección para los ojos. En el caso de derrames pequeños, recoja el producto y dispóngalo en contenedores para desechos adecuados. En el caso de derrames mayores, recoja con pala en contenedores para desechos adecuados. Manténgalo alejado de los desagües, pozos de emergencia, aguas superficiales y subterráneas. Mantenga seco el derrame. Enjuague el área del derrame con un chorro de solución diluída de de sodio o de calcio. Este material es muy tóxico para la vida acuática.

Observe todas las disposiciones gubernamentales locales con respecto a entrega de informes sobre derrames, manejo y eliminación de desechos.

Métodos de eliminación: elimine el producto contaminado y materiales empleados en la limpieza de derrames y fugas siguiendo las pautas recomendadas para este material.

Nota: los contenedores pueden tener residuos, gases y vahos, por lo cual están sujetos a la eliminación adecuada de desechos.

## PRECAUCIONES ESPECIALES

Precauciones para el almacenamiento y manejo: almacene en un lugar fresco, seco y bien ventilado. Almacene lejos de otros productos químicos y fuentes potenciales de contaminación. No almacene en la cercanía de combustibles o materiales inflamables. No manipule ni almacene alimentos, bebidas o tabaco en las áreas donde hay cianuro. Mantenga los contenedores bien

cerrados cuando no estén siendo usados. No utilice presión para vaciar el contenedor. Lávese cuidadosamente después de manipular cianuro. No permita que entre en contacto con los ojos, piel o ropa. No almacene en la cercanía ácidos u oxidantes.

Precauciones para la reparación y mantenimiento: ninguna.

Otras precauciones: los contenedores, incluyendo los que están vacíos, conservan residuos y vapores del producto. Observe siempre las advertencias sobre peligros y manipule los contenedores vacíos como si estuvieran llenos.

## DIOXIDO DE AZUFRE

### IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

Nombre del producto:	DIOXIDO DE AZUFRE.
Nombre químico:	DIOXIDO DE AZUFRE.
Sinónimos:	ANHIDRIDO (ACIDO) SULFUROSO, OXIDO SULFUROSO, DIOXIDO DE AZUFRE.
Familia química:	GAS INORGANICO.
Fórmula molecular:	SO <sub>2</sub> .
Uso del producto:	REFINERIA DE METALES Y MINERALES, AGENTE DECOLORANTE PARA ACEITES Y ALMIDON.

### PROPIEDADES FISICAS

Estado físico:	LIQUIDO
Apariencia y olor:	GAS O LIQUIDO INCOLORO. FUERTE OLOR A ACRE.
Límite de olor:	NO DISPONIBLE.
Punto de ebullición:	-10 °C/14 °F.
Punto de fusión/congelamiento:	-72,7 °C/-98,9 °F.
Presión de vapor:	2 475 MMHG/330 KPA/47,8 PSIG A 20 °C.
Gravedad específica:	1,434 A 0°C.
Densidad del vapor:	2,264 A 0°C.
Densidad en masa:	NO APLICABLE.
Tasa de evaporación:	9.78 G/M <sup>2</sup> /Seg (22°C, 16 Km/hora velocidad del viento).
Solubilidad:	11.9% POR PESO EN AGUA A 15°C Y 760 mmHg. TAMBIEN SOLUBLE EN ALCOHOLES, CLOROFORMO, ETER, ACIDO ACETICO.
% volatilidad por volumen:	100%.
pH:	NO APLICABLE AL 100%.

# Anexo G

Coeficiente de distribución en agua/aceite:	NO SE DISPONE DE DATOS.
Sensibilidad al impacto mecánico:	NO SE DISPONE DE DATOS.
Tasa de combustión:	NO SE DISPONE DE DATOS.
Potencia explosiva:	NO SE DISPONE DE DATOS.
Sensibilidad a la descarga estática:	NO SE DISPONE DE DATOS.

## DATOS SOBRE REACTIVIDAD

Estabilidad:	
Bajo condiciones normales:	ESTABLE
Bajo condiciones de incendio:	ESTABLE
Polimerización peligrosa:	NO TIENE LUGAR.
Condiciones que deben evitarse:	EVITAR EXPOSICION A LA HUMEDAD Y A ALTAS TEMPERATURAS.

Materiales que deben evitarse: EL GAS HUMEDO CORROE LA MAYORIA DE METALES. REACCIONA CON EL AGUA Y EL VAPOR. REACCIONA VIGOROSAMENTE CON LAS SUSTANCIAS ALCALINAS FUERTES Y AGENTES OXIDANTES.

Productos peligrosos de descomposición o combustión: NO SE DESCOMPONE PERO REACCIONA CON AGUA O VAPOR PRODUCIENDO PRODUCTOS CORROSIVOS.

## DATOS SOBRE INCENDIO Y EXPLOSION

Punto de inflamación (método): NO INFLAMABLE.

Temperatura de autoignición: NO COMBUSTIBLE.

Límites de inflamabilidad en aire (%): LEL: NINGUNO; ULE: NINGUNO.

Medios para extinguir el incendio: Use los medios apropiados para extinguir la fuente de incendio.

Procedimiento para combatir el incendio: Retirar los contenedores de dióxido de azufre de la zona de incendio, de ser posible. Aplique agua para enfriar los contenedores salvo que haya una fuga de dióxido de azufre. En presencia de SO<sub>2</sub>, utilice dispositivos de respiración autónomos y ropa de seguridad. Se necesitan trajes a prueba de gas en el caso de concentraciones extremas de gas SO<sub>2</sub>.

Otros peligros de incendio o explosión: los cilindros y contenedores se desahogan a través del tapón fusible a 71°C (160°F). Los camiones y vagones cisterna están equipados con válvulas de seguridad y se desahogan a 1,550 kpa (225 psig) ó 944 kpa (137 psig) en caso de incendio o cuando se aplica una presión demasiado alta, por ejemplo, relleno de aire. El dióxido de azufre no es explosivo.

## DATOS TOXICOLOGICOS Y DE SALUD

Límite de exposición recomendado: ACGIH TLV-TWA: 2PPM (1989-90).

Datos toxicológicos: LC50 (TASA DE INHALACION) = 1260 PPM DURANTE 4 HORAS (1).

Datos sobre cancerinogenicidad: Los ingredientes de este producto no son considerados como cancerígenos.

Efectos sobre la reproductividad: No se dispone de información ni se anticipan efectos adversos sobre la reproductividad.

Datos sobre mutagenicidad: No se dispone de información ni se anticipan efectos mutagénicos adversos.

Datos sobre teratogenicidad (malformaciones): No se dispone de información ni se anticipan efectos teratogénicos adversos.

Materiales sinérgicos: No se conoce ninguno.

Efectos de la exposición:

- Inhalación: La exposición aguda puede causar sequedad e irritación de la nariz y la garganta, sensación de plenitud, estornudos, tos y espasmos bronquiales. La sobreexposición severa puede provocar la muerte a través de acidosis sistémica, edema pulmonar o paro respiratorio. La exposición prolongada o repetida puede causar trastornos de la función pulmonar, bronquitis, tos seca, irritación y descarga nasal, fatiga incrementada, alteración del sentido del gusto, olfato y mayor duración de los resfríos comunes. La sobreexposición puede tener como resultado caries dental, pérdida de los empastes, trastornos de las encías y la destrucción rápida e indolora de los dientes.
- Contacto con la piel: El dióxido de azufre líquido puede causar congelamiento y quemadura de piel. El  $\text{SO}_2$  se convierte en ácido sulfuroso en medios húmedos, lo cual puede causar irritaciones cutáneas.
- Contacto con los ojos: Pueden presentarse quemaduras de las córneas, opacidad y ceguera si  $\text{SO}_2$  líquido salpica a los ojos. El dióxido de azufre puede penetrar la córnea entera y causar iritis.
- Ingestión: Quemaduras severas de la boca, garganta y sistema gastrointestinal.

Otros efectos nocivos para la salud: No se conoce ninguno.

Procedimientos de primeros auxilios:

- ❖ Inhalación: Traslade a la víctima hasta un lugar con aire fresco. Quédese con la víctima y haga que otra persona consiga el equipo de oxígeno y llame una ambulancia. El oxígeno debe ser administrado por personal capacitado. Administre respiración artificial SOLO si se ha detenido la respiración. Aplique resucitación cardiopulmonar (RCP) si no hay respiración ni pulso. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.

- ❖ Contacto con la piel: Enjuague la piel con chorros de agua corriente durante 20 minutos. Comience a enjuagar al mismo tiempo que retira la ropa contaminada. Si la irritación persiste, repita el enjuague con chorro de agua. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.
- ❖ Trate el congelamiento de las zonas afectadas sumergiéndolas de inmediato en agua tibia hasta que la piel se haya calentado y se torne de color rosado. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.
- ❖ Contacto con los ojos: enjuague de inmediato los ojos con chorros de agua corriente durante un mínimo de 20 minutos. Mantenga abiertos los párpados durante el enjuague. Si la irritación persiste, repita el enjuague con chorro. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.
- ❖ Ingestión: Si la víctima está consciente y no convulsiona, dele de beber medio vaso o un vaso de agua para diluir el material. NO induzca el vómito. Si se presenta un vómito espontáneo, haga que la víctima se incline hacia adelante con la cabeza hacia abajo para evitar respirar durante el vómito, enjuáguele la boca y dele más agua. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.

Cuidados médicos de emergencia: Las personas susceptibles a ataques de asma pueden experimentar paroxismo asmático. Cualquier desorden que inhiba la respiración nasal o cualquier enfermedad cardiovascular puede excluir la exposición a  $\text{SO}_2$ . Los efectos pueden exacerbarse en los fumadores. Probablemente existan variaciones significativas en cuanto a la susceptibilidad individual a  $\text{SO}_2$ .

## MEDIDAS PREVENTIVAS

Las recomendaciones que se enumeran en la presente sección indican el tipo de equipo que brindará protección contra una exposición excesiva a este producto. Las condiciones de uso, la conveniencia de las medidas de ingeniería y otras medidas de control, así como la exposición efectiva dictarán la necesidad de dispositivos específicos de seguridad en el lugar de trabajo.

Controles de ingeniería: Se recomienda ventilación local por aspiración. El  $\text{SO}_2$  debe recogerse y neutralizarse en un sistema conveniente de lavado.

Protección de las vías respiratorias: Máscara de respiración con purificador de aire aprobado por NIOSH/MSHA equipado con cartuchos de gas ácido para concentraciones hasta de 20 ppm. Máscara de respiración con suministro de aire para concentraciones más altas o desconocidas.

Protección de la piel: guantes impermeables de neopreno y ropa de trabajo regular para labores normales.

Protección de los ojos: gafas anti-químicos y protector para rostro.

Otro equipo de seguridad personal: calzado de goma/traje de goma o protección total del cuerpo a prueba de gas dependiendo de la exposición. Deben instalarse duchas de seguridad y fuentes de colirio en las áreas de almacenamiento y de manipuleo. Deben usarse guantes aislantes en caso de que se anticipe un contacto con el producto en estado líquido.

Procedimientos y equipo para el manejo: como gas comprimido, el  $\text{SO}_2$  debe manipularse con cuidado en contenedores comprimidos a presión. Se acepta acero al carbono que satisfaga las especificaciones de ASTM siempre y cuando el  $\text{SO}_2$  esté seco. Deben instalarse mecanismos de escape adecuados para protegerse en caso de ruptura del equipo.

Temperatura de almacenamiento ( $^{\circ}\text{C}$ ): mantenga una temperatura tal que la presión del vapor sea menor que el punto predeterminado de escape.

Requisitos para el almacenamiento: El  $\text{SO}_2$  seco se almacena en contenedores comprimidos de acero al carbono. Mantenerlo alejado de fuentes de calor.

Otras precauciones: las fugas siempre empeoran si no se corrigen a tiempo. Separar de materiales combustibles.

## DATOS SOBRE PROTECCION AMBIENTAL

Pasos a seguir en caso de derrame o fuga: Haga que el personal que no tiene protección se ponga en donde no le dé el viento. Si un contenedor de  $\text{SO}_2$  tiene fuga, trate de colocarlo de tal modo que sólo fugue gas y no líquido. Usando un equipo completo de seguridad, aplique el dispositivo de emergencia de ser posible. El cilindro de  $\text{SO}_2$  que tiene fuga nunca debe sumergirse en agua.

Efectos ambientales: No permita que el líquido derramado ingrese a las vías de agua. Absórbalo con un material inerte, tal como arena o grava. Es dañino para la fauna marina en concentraciones muy bajas debido a la formación de medios ácidos. Puede ser peligroso si ingresa en las tomas de aguas.

Productos químicos desactivantes: Soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ); ceniza de soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

Métodos de eliminación de desechos: Consulte los reglamentos federales, estatales, provinciales y locales sobre eliminación de desechos químicos. El dióxido de azufre puede absorberse en soluciones alcalinas de hidróxido de sodio, cal, etc. Las soluciones alcalinas deben oxidarse (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) antes de la eliminación debido a su consumo de oxígeno.

## INFORMACION ADICIONAL Y FUENTES EMPLEADAS

1. Registro RTECS de Efectos Tóxicos de las Sustancias Químicas, investigación en línea, Centro Canadiense de base de datos RTECS de Salud y Seguridad Ocupacional, Vol. I-V, edición 1985-1986, Doris V. Sweet, Ed., Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional, Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE UU, Cincinnati, 1987.
2. Hoja de información del Manual Técnico C-I-L, «Dióxido de azufre».
3. Gases tóxicos - Primeros Auxilios y Tratamiento de Metales, Matheson Gas Products, 1970.
4. Sax, N.I., Propiedades Peligrosas de los Materiales Industriales, 4ª edición, 1975.

La información incluida se presenta únicamente como guía para la manipulación de este material específico y ha sido preparada de buena fe por personal con conocimientos técnicos. No se trata de información exhaustiva, de tal modo que la forma, así como las condiciones de uso y manejo pueden requerir otras consideraciones. No constituye garantía implícita de ninguna naturaleza, de tal modo que Stanchem Inc. no se responsabilizará por ningún daño, pérdida, lesiones o daños subsecuentes que puedan derivarse del uso de la información presentada.

Fecha de emisión: junio de 1982.

Fecha de revisión: 3 de enero de 1990.

Índice MSDS N°: GCD 0051/90A.

Preparado por: Funcionario de Asuntos Reglamentarios, Stanchem Inc., (416) 620-1711.

## **METABISULFITO DE SODIO**

### IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

Nombre del producto: METABISULFITO DE SODIO  
Nombre químico: BISULFITO DE SODIO  
Sinónimos: PIROSULFITO DE SODIO  
Familia química: SALES DE SULFITO  
Fórmula molecular :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$   
Uso del producto: AGENTE REDUCTOR.

El uso del metabisulfito de sodio en la fruta fresca no está autorizado por la Administración de Alimentos y Fármacos de los EE UU. Aunque su uso como preservante en fruta y verduras secas está autorizado. Su uso en fruta o verduras a ser consumidas crudas está prohibido.



# Anexo G

## INGREDIENTES PELIGROSOS DEL MATERIAL

Ingredientes peligrosos: % TLV CAS N°

Metabisulfito de sodio 95 - 100% 5 mg/m<sup>3</sup> 007681-57-4

## PROPIEDADES FISICAS

Estado físico: SOLIDO  
Aspecto y olor: POLVO CRISTALINO BLANCO FINO, OLOR A DIOXIDO DE AZUFRE.  
Límite de olor: NO SE DISPONE DE DATOS  
Rango de ebullición (en °C): sobre 150 °C  
Punto de fusión/congelamiento (en °C): < 150 °C  
Presión del vapor: NO APLICABLE  
Gravedad específica: Agua = 1.00 a 4°C  
Densidad del vapor: NO SE DISPONE DE DATOS  
Densidad a granel: 1000 - 1150 g/L  
Tasa de evaporación: NO APLICABLE  
Solubilidad: 650 mg/L EN AGUA. TAMBIEN LIGERAMENTE SOLUBLE EN GLICEROL, ALCOHOL ETILO  
% Volátil por volumen: NO SE DISPONE DE DATOS  
pH: 3.5-5.0 (500 mg/L en agua)  
Coeficiente de distribución en agua/aceite: NO SE DISPONE DE DATOS  
Sensibilidad al impacto mecánico: NO SE DISPONE DE DATOS. NO SE ESPERA QUE SEA SENSIBLE AL IMPACTO MECANICO.  
Tasa de ignición: NO SE DISPONE DE DATOS  
Potencia explosiva: NO SE DISPONE DE DATOS  
Sensibilidad a descarga estática: NO SE DISPONE DE DATOS. NO SE ESPERA QUE SEA SENSIBLE A LA DESCARGA ESTATICA.

## DATOS SOBRE REACTIVIDAD

### Estabilidad

Bajo condiciones normales: inestable.

Bajo condiciones de fuego: inflamable.

Polimerización peligrosa: no es posible que ocurra.

Condiciones que deben evitarse: Calor, humedad y aire.

Materiales que deben evitarse: agentes oxidantes, nitritos, nitratos, ácidos y bases fuertes, alcoholes. En contacto con pequeñas cantidades de agua, el calor desaparece.

Productos peligrosos de descomposición o combustión: óxidos de azufre y sodio.

## DATOS SOBRE INCENDIO Y EXPLOSION

Punto de inflamación (Método): NO SE DISPONE DE DATOS

Temperatura de autoignición: > 175 °C

Límites de inflamabilidad en aire (%): LEL: no aplicable UEL: no aplicable

Medios para extinguir el incendio: Aplique espuma formadora de película líquida (EFPL) conforme a las técnicas recomendadas por el fabricante en caso de incendios mayores. Utilice dióxido de carbono o medios químicos secos en caso de incendios pequeños. Utilice agua sólo en forma nebulizada.

Procedimientos para combatir el incendio: utilice rociadores de agua para enfriar los contenedores o estructuras expuestas al incendio. Utilice rociadores de agua para dispersar los vapores. La reinflamación es posible. Utilice dispositivos de respiración con suministro propio y ropa de seguridad.

Otros peligros de incendio o explosión: El disulfuro de sodio es un agente reductor y reacciona con los materiales oxidantes. Puede inflamarse e incluso explotar. En contacto con pequeñas cantidades de agua, el calor desaparece.

## DATOS TOXICOLÓGICOS Y DE SALUD

Límite de exposición recomendado: ACGIH TLV-TWA = 5 mg/m<sup>3</sup>.

Datos toxicológicos: NO HAY DATOS DISPONIBLES.

Datos sobre carcinogenicidad: los ingredientes de este productos no son considerados cancerígenos.

Efectos sobre la reproductividad: no se dispone de información ni se anticipan efectos adversos sobre la reproductividad.

Datos sobre mutagenicidad: no se dispone de información ni se anticipan efectos mutagénicos adversos.

Datos sobre teratogenicidad (malformaciones): no se dispone de información ni se anticipan efectos teratogénicos adversos.

Materiales sinérgicos: no se conoce ninguno.

# Anexo G

---

## EFFECTOS DE LA EXPOSICION:

Inhalación: los vapores son irritantes para los ojos, nariz, garganta y vías respiratorias.

Contacto con la piel: provoca corrosión y quemaduras en la piel. Consulte la Sección «Otros efectos nocivos para la salud».

Contacto con los ojos: provoca corrosión y quemaduras en los ojos. Consulte la Sección «Otros efectos nocivos para la salud».

Ingestión: Puede causar trastornos gastrointestinales leves.

Otros efectos nocivos para la salud: los efectos corrosivos sobre la piel y los ojos pueden demorarse en aparecer, pudiendo el daño presentarse sin sensación o aparición de dolor. La estricta observancia de las medidas de primeros auxilios después de cualquier exposición es esencial.

## PROCEDIMIENTOS DE PRIMEROS AUXILIOS:

Inhalación: Traslade a la víctima hasta un lugar con aire fresco. Administre respiración artificial SOLO si se ha detenido la respiración. Aplique resucitación cardiopulmonar (RCP) si no hay respiración NI pulso. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.

Contacto con la piel: Enjuague la piel con agua corriente durante 20 minutos. Comience a enjuagar al mismo tiempo que retira la ropa contaminada. Si la irritación persiste, repita el enjuague. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.

Contacto con los ojos: enjuague de inmediato los ojos con agua corriente durante un mínimo de 20 minutos. Mantenga abiertos los párpados durante el enjuague. Si la irritación persiste, repita el enjuague. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.

Ingestión: Si la víctima está consciente y no convulsiona, dele de beber medio o un vaso de agua para diluir el material. No induzca el vómito. Si se presenta un vómito espontáneo, haga que la víctima se incline hacia adelante con la cabeza hacia abajo para evitar que respire durante el vómito, enjuáguele la boca y dele más agua. Obtenga ayuda médica DE INMEDIATO.

Cuidados médicos de emergencia: aplicar tratamiento conforme al cuadro sintomático.

## MEDIDAS PREVENTIVAS

Las recomendaciones que se incluyen en la presente sección indican el tipo de equipo que brindará protección contra una sobreexposición al producto. Las condiciones del uso, la

# Anexo G

---

conveniencia de las medidas de ingeniería y otras medidas, así como las exposiciones efectivas dictarán la necesidad de dispositivos específicos de seguridad en el lugar de trabajo.

Controles de ingeniería: Se recomienda ventilación local por aspiración.

Protección de las vías respiratorias: Máscara de respiración con purificador de aire aprobado por NIOSH/MSHA equipado con cartuchos de polvo, vapor y humo para concentraciones hasta de  $50 \text{ mg/m}^3$  de metabisulfito de sodio. Máscara de respiración con suministro de aire si las concentraciones son más altas o se desconocen.

Protección de la piel: Utilice guantes y ropa de seguridad hecha de material que el usuario haya descubierto sea impermeable bajo las condiciones del uso.

Protección de los ojos: Utilice gafas de seguridad industrial cuando haya posibilidad de contacto con los ojos.

Otro equipo de seguridad personal: Mandil y botas de material impermeable. Duchas de seguridad y colirios ubicados en la cercanía del área de exposición a productos químicos.

Procedimientos y equipos para la manipulación: Almacene el producto en contenedores sellados en un área seca y ventilada, lejos de combustibles y ácidos. Las soluciones son ligeramente corrosivas para los metales.

Temperatura de almacenamiento (en °C): Véase más adelante.

Requisitos para el almacenamiento: Almacene en un área fresca y bien ventilada. No exponga los contenedores sellados a temperaturas mayores de 40 °C. Mantenga alejado del calor, chispas y fuego. Mantenga cerrados los contenedores.

Otras precauciones: Utilice sólo con ventilación adecuada. Evite la inhalación del polvo o del vapor. Evite el contacto con los ojos, piel y ropa. Lávese con abundante agua y jabón después de la manipulación. Lave la ropa contaminada antes de volver a usarla.

## DATOS DE PROTECCION AMBIENTAL

Pasos que deben seguirse en caso de derrame o fuga: Junte el producto para recuperarlo o eliminarlo. Para echarlo en la tierra o desagües pluviales, contenga la descarga construyendo diques o aplicando sorbentes inertes, para echar en agua, utilice represas y/o derivación de agua para minimizar la expansión de la contaminación. Ventile los espacios cerrados. Elimine toda fuente de ignición. Notifique a la autoridad gubernamental competente si la liberación es informable o si puede afectar en forma adversa al medio.

Efectos ambientales: Nocivo para la vida marina en concentraciones bajas. Puede causar un perjuicio estético debido al color. No se dispone de datos cuantitativos.

Productos químicos desactivantes: Disuelva y oxide convirtiendolo en sulfato con peróxido de hidrógeno débil (al 3% - 5%).

Métodos de eliminación de desechos: Elimine el material de desechos en una instalación adecuada de tratamiento/ eliminación de desechos (peligrosos) de conformidad con los reglamentos locales, provinciales y federales aplicables. No disponga de los desechos junto con basura común en los sistemas de desagües.

## INFORMACION Y FUENTES EMPLEADAS:

1. Registro RTECS de Efectos Tóxicos de las Sustancias Químicas, investigación en línea, Centro de Canadá de base de datos RTECS de Salud y Seguridad Ocupacional, Vol. 1-5, edición de 1985-1986, Doris V. Sweet, Ed., Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional, Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE UU., Cincinnati, 1987.
2. Clayton, G.D. y Clayton F.E., Eds., Higiene y Toxicología Industrial de Patty, 3ª edición, Vol. IIA,BC, John Wiley and Sons, Nueva York, 1981.
3. Hojas de datos sobre medidas de seguridad para materiales del proveedor, 18 de julio de 1980.
4. Comunicación del proveedor, 28 de enero de 1991.
5. Valores límite de umbral e índices de exposición biológica para 1990-1991. Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales, Cincinnati, 1990.

La información incluida se presenta únicamente como guía para la manipulación de este material específico y ha sido preparada de buena fe por personal con conocimientos técnicos. No se trata de información exhaustiva, de tal modo que la forma, así como las condiciones de uso y manejo pueden requerir otras consideraciones más. No constituye una garantía implícita de ninguna naturaleza, por lo cual Stanchem Inc. no se responsabilizará por ningún daño, pérdida, lesiones o daños subsecuentes que puedan derivarse del uso de la información presentada. La presente hoja de datos sobre medidas de seguridad para materiales tiene validez sólo por tres años.

# Anexo G

## PEROXIDO DE HIDROGENO

Nombre del producto: PEROXIDO DE HIDROGENO PEROXIDO AL 30-52

Nombres comunes/sinónimos: SOLUCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO; ALBONE (R) 35, 50, 35CG, 50CG, M; KASTONE (R); PERONE (R) 30, 35, 50; TYSUL (R) S, WW35, WW50; SUPERD

(R) Marca registrada de Dupont

Fórmula:  $H_2O_2$

Tasa de riesgo: (NFPA 49)

Salud: 2

Fuego: 0

Tendencia reactiva: 1

Especialidad: oxidantes

Escala de tasa de riesgo

0 = mínima      3 = seria

1 = leve          4 = severa

2 = moderada

## INGREDIENTES PELIGROSOS

Límites de exposición, PPM

Componente	CAS NO.	%	OSHA PEL	ACGIH TLV	OTRO LIMITE	OXIDANTE PELIGROSO
Peróxido de hidrógeno	7722-84-1	30-52	1	1	NINGUNO	
			(90 %)			
AGUA	7732-18-5	BALANCE	NINGUNO	NINGUNO	NINGUNO	NINGUNO

## PROPIEDADES FISICAS

Punto de ebullición, °F: A = 222; B = 220; C = 226; D = 237

Presión de vapor: mmHg/30, °C: 18-24

Punto de fusión, °F: A = -15; B = -19; C = -27; D = -62

Densidad de vapor (aire = 1): NO APLICABLE

Gravedad específica (agua = 1): A = 1,112; B = 1,11; C = 1,133; D = 1,196

Solubilidad en el agua, %: 100

Aspecto y olor: LIQUIDO CLARO, INCOLORO; OLOR ACRE

Tasa de evaporación (acetato butílico = 1): > 1

Donde: A = 30%; B = 31%; C = 35%; D = 50%

## MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación: traslade la víctima a un lugar con aire fresco. En caso de falta de respiración, aplique respiración artificial. Busque atención médica DE INMEDIATO.

Contacto con los ojos: lave de inmediato los ojos con gran cantidad de agua corriente durante 15 minutos, levantando ocasionalmente los párpados superiores e inferiores. Busque atención médica DE INMEDIATO.

Contacto con la piel: enjuague de inmediato la piel con chorros de agua corriente durante 15 minutos. Retire la ropa y zapatos contaminados. Si la irritación en la piel persiste luego de su exposición bajo chorro de agua, busque atención medica de inmediato. Destruya la ropa y zapatos contaminados.

Ingestión: no induzca el vómito. Si está consciente, hágale beber mucha agua. Busque atención médica de inmediato. En caso de pérdida de conocimiento o convulsiones, no suministre nada por vía oral.

Nota para el medico: inserte un tubo gástrico para evitar que aumente la presión debido a la rápida evolución del oxígeno.

## INFORMACION SOBRE RIESGOS PARA LA SALUD

Rutas de exposición primarias: contacto con la piel o con los ojos, inhalación.

Signos y sintamos por exposición

Inhalación: los vapores y nieblas causan irritación severa de la nariz y la garganta.

Contacto con los ojos: el vapor irrita los ojos. El líquido y la niebla causan irritación en los ojos y pueden quemarlos. Este producto es corrosivo para los ojos y sus efectos pueden demorar en presentarse. El contacto directo del líquido con los ojos puede causar daño irreversible, incluyendo ceguera.

Contacto con la piel: la exposición breve irrita la piel. Una exposición prolongada causa irritación, ampollas y quemaduras.

Ingestión: el líquido es muy irritante para la boca y garganta. La ingestión del liquido puede originar una súbita evolución del oxígeno que puede causar daño por distensión del esófago o estomago. Puede producirse sangrado local interno. La ingestión puede producir corrosión (quemaduras) en el aparato gastrointestinal pudiendo poner en peligro la vida.

Efectos crónicos por exposición: entre los efectos por sobreexposición en la salud del ser humano se puede incluir irritación acompañada de malestar o erupción cutánea, irritación de ojos con malestar, lagrimeo o visión nublada o irritación de las vías respiratorias altas. Las exposiciones altas puede causar corrosión en los ojos con ulceración en la cornea o conjuntiva, quemadura o

ulceración en la piel o irritación temporal de los pulmones acompañada de tos, malestar, dificultad para respirar o falta de aliento. No hay informes definitivos ni verificados sobre la sensibilización del ser humano.

Condiciones medicas generalmente agravadas por la exposición: no se ha informado de ninguna.

## DATOS SOBRE TOXICIDAD

Oral: RATA LD50 = 75 MG/KG (PARA H2O2 AL 75%).

Dérmica: CONEJO LD50 = 9200 MG/KG (PARA H2O2 AL 70%).

Inhalación: RATA LC50 > 2000 PPM/8 HR (PARA H2O2 AL 90%).

Cancerogenicidad: ESTE MATERIAL NO ESTA CONSIDERADO COMO CANCERIGENO.

Otros datos: este material produce cáncer al duodeno en los ratones cuando es administrado a un nivel de 0,4% en el agua potable durante un periodo continuo de 108 semanas. Sin embargo, es improbable que el ser humano quede expuesto a dichas dosis orales debido a la toxicidad aguda de soluciones concentradas y a la corrosividad de este producto para las membranas mucosas. La exposición accidental del ser humano a dichas dosis elevadas también es poco probable, puesto que se espera que causen una toxicidad aguda después de una sola exposición.

Las pruebas de actividad mutagenica en cultivos de células de mamíferos o los efectos en fetos de animales no son definitivos, habiendo resultados positivos en algunos casos y negativos en otros. Los experimentos conducidos en animales no han demostrado toxicidad reproductiva.

## PROTECCION PERSONAL

Ventilación: una ventilación local de aspiración mecánica capaz de mantener las emisiones en el lugar de uso por debajo del nivel permitido de exposición.

Protección de las vías respiratorias: en caso que las condiciones de uso generen vapor o niebla, use un dispositivo de respiración autónomo aprobado por la NIOSH en el modo demanda de presión o un respirador con suministro de aire.

Protección de los ojos: usar gafas anti-químicos y máscaras que protejan todo el rostro, a menos que tambien se use un respirador que cubra el rostro. Por lo general, se ha reconocido que no deben usarse lentes de contacto al trabajar con productos químicos, ya que los lentes de contacto pueden contribuir a agravar el daño de una lesión de ojo.

Ropa de seguridad: use ropa de polyester o acrílico que cubra todo el cuerpo; botas, mandil y guantes de goma o neopreno. No use calzado de cuero o con grietas, de ante u otros materiales porosos.



Otras medidas de seguridad: en las inmediaciones debe haber una ducha de seguridad y colirio para ojos, listos para ser usados.

## INFORMACION SOBRE INCENDIOS Y EXPLOSIONES

Punto de ignición, °F: NINGUNO.  
Método usado: NO APLICABLE.  
Límites inflamables en el aire: % MINIMO: NO APLICABLE  
% MAXIMO: NO APLICABLE.

Medios extinguidores: INUNDAR CON AGUA.

Procedimientos especiales para combatir incendios: las personas encargadas de combatir el incendio deben usar dispositivos de respiración autónomos y ropa que proteja totalmente. Usar rociador de agua para enfriar los contenedores cercanos y las estructuras expuestas al fuego.

Riesgos inusuales de incendio y explosiones: este producto puede provocar un incendio si se seca en tela, madera u otros materiales combustibles. El contacto con líquidos o vapores inflamables puede producir un incendio o explosión inmediata, especialmente si se recalientan. También se puede producir una explosión retardada. La descomposición libera oxígeno aumentando así los límites explosivos y la capacidad de combustión de los vapores inflamables.

## RIESGO DE TENDENCIA REACTIVA

Estabilidad: INESTABLE Polimerización: NINGUNA

Condiciones que deben evitarse: TEMPERATURA EXCESIVA Y TODO TIPO DE CONTAMINACION.

Materiales que deben evitarse: agentes reductores, materiales combustibles como madera, tela o materiales orgánicos, metales como hierro, cobre y sus respectivas aleaciones, así como desperdicios en general. Igualmente debe evitarse el óxido, los cianuros, los componentes de cromo hexavalente, el ácido nítrico, el permanganato de potasio, además de los metales pesados y sus sales.

Productos de descomposición peligrosos: liberan oxígeno en estado gaseoso que, en espacios cerrados, aumentan los límites explosivos y la capacidad de combustión de los vapores inflamables. La descomposición también produce un peligroso aumento de la presión dentro de los contenedores o recipientes de almacenamiento.

Acciones que deben realizarse en caso de derrames y fugas: use ropa de polyester o acrílico que cubra todo el cuerpo; botas, mandil y guantes de goma, casco con ala y dispositivos de respiración

autónomos en el modo demanda de presión. Si no se usa un dispositivo de respiración autónomo, use gafas antiquímicos y máscaras que protejan todo el rostro. Extinga y contenga todas las fuentes de ignición rodeándolas con absorbentes no combustibles. Diluya en gran cantidad de agua y deje que el peróxido se descomponga. Luego bombee el residuo en contenedores de desecho o absorba el residuo con elementos absorbentes no combustibles y ubíquelo en contenedores de desecho aprobados por dot. Manténgalo alejado de desagües, drenajes pluviales, aguas superficiales y subterráneas. Observe todos los reglamentos gubernamentales aplicables en cuanto a la entrega de informes sobre derrames, manejo y eliminación de desechos.

Métodos de eliminación: elimine el producto y los materiales contaminados que hayan sido usados para limpiar.

Derrames o fugas, conforme las normas aprobadas para ese material. Consulte con las entidades reguladoras federales, estatales y locales pertinentes sobre los procedimientos apropiados de eliminación.

Nota: los contenedores vacíos pueden contener residuos, gases y vapores, debiendo ser eliminados como desechos, de la manera anteriormente mencionada.

## PRECAUCIONES ESPECIALES

Precauciones para el almacenamiento y manejo: almacene en un lugar fresco y seco, y lejos de cualquier otro producto químico y fuentes potenciales de contaminación. Mantenga el contenedor fuertemente cerrado cuando no esté en uso. No utilice presión para vaciar el contenedor. Lávese cuidadosamente después de manipular el producto. No permita que entre en contacto con los ojos, piel o ropa. Almacene únicamente en contenedores que cuenten con un sistema de ventilación apropiado o en instalaciones para almacenamiento a granel debidamente autorizadas. No obstruya el orificio de ventilación con tapones. Nunca eche otro producto al contenedor. Nunca vuelva a colocar el peróxido no usado en el contenedor original.

Precauciones para la reparación y mantenimiento: no corte, esmerile, suelde o perfore el contenedor, ni cerca de éste.

Precauciones adicionales: los contenedores, incluso los que están vacíos, conservan residuos y vapores del producto. Observe siempre las recomendaciones para evitar riesgos y manipule los contenedores vacíos como si estuvieran llenos.

## HIDROXIDO DE CALCIO

Nombre del producto: HIDROXIDO DE CALCIO

Nombres comunes/sinónimos: HIDRATO DE CALCIO, CAL MUERTA; CAL HIDRATADA.

Código VW&R: P1318

Fórmula: CaH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tasa de riesgo: (NFPA 704)

Salud: 1	Escala de tasa de riesgo
Incendio: 0	0 = mínima 3 = seria
Tendencia reactiva: 0	1 = leve 4 = severa
Especial: ninguna	2 = moderada

## INGREDIENTES PELIGROSOS

### Límites de exposición, MG/m<sup>3</sup>

COMPONENTE	OSHA %	ACGIH PEL	OTRO TLV	LIMITE	PELIGRO CORROSIVO
HIDROXIDO DE CALCIO	>99	NINGUNO	5	NINGUNO	

## PROPIEDADES FISICAS

Punto de ebullición, en°F: DECREPTA.  
Presión de vapor, mmHg/20,°C: NO APLICABLE.  
Punto de fusión, °F: 1 076.  
Densidad de vapor (aire = 1) : NO APLICABLE.  
Gravedad específica (agua = 1): 2,24.  
Solubilidad en agua, %: LIGERA.  
Aspecto y olor: POLVO BLANCO AMARILLENTO, INODORO.  
Tasa de evaporación (acetato butílico = 1): NO APLICABLE.

## MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación: traslade a la víctima a un lugar con aire fresco. Si no hay respiración, administre respiración artificial. Busque atención médica DE INMEDIATO.

Contacto con los ojos: lave inmediatamente los ojos con gran cantidad de agua corriente durante 15 minutos, levantando ocasionalmente los párpados superiores e inferiores. Busque atención médica DE INMEDIATO.

Contacto con la piel: lave de inmediato la piel con abundante agua y jabón. Retire la ropa y zapatos contaminados y lávelos antes de volver a usarlos. Si después del lavado la irritación en la piel persiste, busque atención médica DE INMEDIATO.

# Anexo G

Ingestión: no induzca el vómito. Si continúa consciente, dele de beber mucha agua. Busque atención médica de inmediato. En caso de pérdida de conocimiento o convulsiones, no suministre nada por vía oral.

## INFORMACION SOBRE RIESGOS PARA LA SALUD

Rutas de exposición primarias : contacto con la piel o con los ojos, inhalación

Signos y síntomas por exposición

Inhalación: la inhalación del polvo puede irritar las membranas mucosas y las vías respiratorias altas.

Contacto con los ojos: el polvo es corrosivo para los ojos y puede provocar ulceraciones del epitelio corneal.

Contacto con la piel: el polvo es muy corrosivo para la piel y puede causar quemaduras químicas severas y formación de ampollas, dependiendo de la duración del contacto.

Ingestión: el polvo y los sólidos son muy corrosivos para la boca y garganta. La ingestión del polvo o de los sólidos causa quemadura en la boca, garganta y aparato digestivo, acompañada de dolor agudo, vómitos, diarrea y desmayo.

Efectos crónicos por exposición: en las semanas, meses o años siguientes a la ingestión puede ocurrir un estrechamiento del esófago, dificultando el proceso de ingestión de alimentos.

Condiciones médicas generalmente agravadas por la exposición: las personas con problemas dérmicos preexistentes pueden ser más susceptibles a los efectos de esta sustancia.

## DATOS SOBRE TOXICIDAD

Oral: RATA LD50 = 7,34 g/kg.

Dérmica: NO EXISTEN DATOS.

Inhalación: NO EXISTEN DATOS.

Cancerigenocidad: ESTE MATERIAL NO ESTA CONSIDERADO COMO CANCERIGENO.

Datos adicionales: NINGUNO

## PROTECCION PERSONAL

Ventilación: Ventilación local de aspiración mecánica capaz de reducir al mínimo las emisiones de polvo en el punto de uso.

# Anexo G

Protección de las vías respiratorias: Use un dispositivo de respiración anti-polvo o una máscara aprobada por NIOSH en caso de ausencia de un adecuado control ambiental en el lugar de uso.

Protección de los ojos: Use gafas anti-químicos.

Ropa de seguridad: Use camisa de manga larga, zapatos de seguridad y guantes.

Otras medidas de seguridad: En las inmediaciones debe haber una ducha de seguridad y colirio para ojos, listos para ser usados.

Información sobre incendios y explosiones

Punto de ignición, °F: NO APLICABLE.

Método usado: NO APLICABLE.

Límites inflamables en el aire: % mínimo: NO APLICABLE.

% máximo: NO APLICABLE.

Medios extinguidores: use cualquier medio apropiado para extinguir el incendio en los alrededores.

Procedimientos especiales para combatir incendios: las personas encargadas de combatir el incendio deben usar dispositivos de respiración autónomos

Riesgos inusuales de incendio y explosiones: ninguno

## RIESGOS DE REACTIVIDAD

Estabilidad: FACILMENTE INESTABLE.

Polimerización: NINGUNA.

Absorbe el dióxido de carbono del aire formando carbonato de calcio.

Condiciones que deben evitarse: Temperaturas mayores de 1076°F, exposición prolongada al aire o a dióxido de carbono.

Materiales que deben evitarse: ácidos. Reacciona violentamente con el anhídrido maleico, nitroetano, nitrometano, nitroparafinas, nitropropano y fósforo.

Productos de descomposición peligrosos: libera dióxido de carbono y vapores cáusticos de óxido de calcio durante la descomposición térmica.

Procedimientos en caso de derrames, fuga y eliminación del material

Acciones que deben realizarse en caso de derrames y fugas: use equipo protector incluyendo botas, guantes y mandil de goma, gafas anti-químicos y protección respiratoria. En caso de derrames pequeños, recoja y disponga de contenedores para desechos adecuados. En caso de

# Anexo G

derrames de mayores proporciones, recogerlo con pala en los contenedores para desechos adecuados. El material de desecho puede usarse para neutralizar el ácido residual o puede neutralizarse en agua y ácido clorhídrico. Observe todos los reglamentos gubernamentales aplicables sobre rendición de informes, manejo y eliminación de desechos.

Métodos de eliminación: elimine el producto y los materiales contaminados que hayan sido usados para limpiar derrames o fugas, de conformidad con las normas aprobadas para ese material. Consulte con las entidades reguladoras federales, estatales y locales pertinentes sobre los métodos adecuados de eliminación.

Nota: los contenedores vacíos pueden conservar residuos, gases y vapores, debiendo eliminarse como desechos, de la manera anteriormente indicada.

## PRECAUCIONES ESPECIALES

Precauciones para el almacenamiento y manejo: almacene en un lugar fresco y seco, y lejos de cualquier otro producto químico y fuentes potenciales de contaminación. Mantenga el contenedor fuertemente cerrado cuando no esté en uso. No utilice presión para vaciar el contenedor. Lávese cuidadosamente después de manipular el producto. No permita que entre en contacto con los ojos, piel o ropa. Almacene únicamente en contenedores que cuenten con un sistema de ventilación apropiado o en instalaciones para almacenamiento a granel debidamente autorizadas. No obstruya el orificio de ventilación con tapones. Nunca eche otro producto al contenedor. Nunca vuelva a colocar el peróxido no usado en el contenedor original.

Precauciones para la reparación y mantenimiento: no corte, esmerile, suelde o perfore el contenedor, ni cerca de éste.

Precauciones adicionales: los contenedores, incluso los que están vacíos, conservan residuos y vapores del producto. Observe siempre las recomendaciones para evitar riesgos y manipule los contenedores vacíos como si estuvieran llenos.

## CAL HIDRATADA TEXLIME

### INGREDIENTES PELIGROSOS

<u>Ingredientes peligrosos</u>	<u>Porc(%)</u>	<u>PIN</u>	<u>Nº CAS</u>	<u>LD50 (especie y ruta)</u>	<u>LC50 (especie y ruta)</u>
Hidróxido de calcio	95 - 98	no disp.	1305-62-0 1333-29-5 7719-01-9	7340mg/kg (rat. oral)	No disponible

También contiene:

Sílice	no disp.	no disp.	14808-60-7	No disponible	No disponible
Carbonato de calcio	«	«	1317- 65-3	No disponible	No disponible
Oxido de magnesio	«	«	1309- 48-4	No disponible	No disponible
Hidróxido de magnesio	«	«	1309- 42-8	No disponible	No disponible

## INFORMACION FISICA

Estado físico: SOLIDO.

Color y aspecto: INOLORO, GRUMOS O POLVO BLANCO GRISACEO O BLANCO SUAVE.

Umbral de olor: NO APLICABLE.

Presión de vapor (en mm Hg): NO VOLATIL.

Densidad de vapor: NO VOLATIL.

Tasa de evaporación: NO VOLATIL.

Punto de ebullición (en°C): 2850 °C.

Punto de fusión/congelamiento (en °C): 580 °C (DESCOMPOSICION).

pH: 12,4 (SOLUCION SATURADA).

Gravedad especifica: 2,24 a 20°C.

Coefficiente de distribución en agua/aceite:

Ligeramente soluble en agua. Soluble en ácidos, glicerol y en soluciones de azúcar y sales de amoníaco. Insoluble en alcohol.

## INFORMACION SOBRE FUEGO O EXPLOSION

Material inflamable:

El hidróxido de calcio no se incinera ni soporta la combustión.

Medios de extinción:

Use un extinguidor apropiado para el material que está ardiendo.

Punto de flama (en °C) y método: NO APLICABLE.

Temperatura de autoignición (en °C): NO APLICABLE.

Limite inflamable inferior (% por volumen): NO APLICABLE.

Limite inflamable superior (% por volumen): NO APLICABLE.

Productos de combustión peligrosos: NINGUNO.

Sensibilidad al impacto mecánico: NO SE DISPONE DE INFORMACION.

Sensibilidad a la descarga estática: NO SE DISPONE DE INFORMACION.

## INFORMACION SOBRE REACTIVIDAD

¿Es un material químicamente estable?: SI.

Condiciones de la inestabilidad química: NO APLICABLE.

¿Es incompatible con otras sustancias?: SI.

¿Cuáles sustancias?

Acidos fuertes - puede reaccionar en forma violenta.

Anhídrido maleico - puede reaccionar en forma explosiva.

Compuestos nitroorgánicos - puede reaccionar formando sales explosivas.

Fósforo - genera fosfinos que pueden incinerarse en forma espontánea en el aire.

¿Es un material reactivo?: NO.

Condiciones de la reactividad: NO APLICABLE.

Materiales peligrosos de la descomposición: OXIDO DE CALCIO.

Ruta de ingreso: INHALACION.

Propiedades toxicológicas:

Irritación de la nariz, garganta y pulmones.

La exposición prolongada a materiales que contengan más de 1% de sílice cristalino libre puede provocar silicosis.

Medidas de primeros auxilios:

Traslade a la víctima hasta un lugar con aire fresco.



Busque atención médica.

Ruta de ingreso:

Absorción a través de la piel.

Propiedades toxicológicas: NO APLICABLE.

Medidas de primeros auxilios: NO APLICABLE.

## INFORMACION SOBRE RIESGOS PARA LA SALUD

Ruta de ingreso: INGESTION.

Propiedades toxicológicas:

Quemadura de la boca, garganta y esófago, calambres estomacales, vómitos, diarrea y desmayo.

Medidas de primeros auxilios:

No induzca el vómito. Si hay vómito, coloque la víctima en posición de recuperación para evitar que los pulmones aspiren el vómito. Dele a beber 2 a 3 vasos de agua. Busque atención médica.

Ruta de ingreso: CONTACTO CON LOS OJOS

Propiedades toxicológicas:

Corrosión leve a moderada. El producto reacciona con la humedad y la proteína del ojo y forma grumos difíciles de retirar. La irritación puede perdurar algún tiempo. La córnea del ojo puede sufrir graves quemaduras.

Medidas de primeros auxilios:

Enjuague el ojo contaminado con un chorro de agua corriente tibia durante 30 minutos, manteniendo abiertos los párpados. Tenga cuidado de no salpicar el agua de enjuague en el ojo no contaminado. Si la irritación persiste, repita el enjuague. Puede usarse una solución salina neutra para una irrigación adicional de 30 minutos. Busque atención médica de inmediato.

Ruta de ingreso: CONTACTO CON LA PIEL

Propiedades toxicológicas:

Levemente corrosivo. Puede causar dermatitis con el contacto prolongado. Posible sensación de quemadura e inflamación.

Medidas de primeros auxilios:

Enjuague la piel contaminada con un chorro de agua corriente tibia, por lo menos durante 30

# Anexo G

minutos. Retire la ropa contaminada mientras mantiene el área afectada bajo el chorro de agua corriente. Repita el enjuague con chorro si la irritación persiste. Busque atención médica.

## LIMITES DE EXPOSICION

Hidróxido de calcio: TLV - TWA =  $5 \text{ mg/m}^3$ .

Sílice: TLV - TWA =  $0,1 \text{ mg/m}^3$  (polvo respirable).

Hidróxido de calcio:  $5 \text{ mg/m}^3$  - límite de 8 horas

$10 \text{ mg/m}^3$  - límite de 15 minutos.

Sílice respirable:  $10 \text{ mg/m}^3$  Total sílice:  $30 \text{ mg/m}^3$

% de cuarzo respirable + 2 % de cuarzo + 3.

Corrosividad: Corrosivo para la piel.

Toxicidad sobre reproductividad: No se dispone de información.

Irritabilidad: Muy irritante para la piel y ojos.

Teratogenicidad: No se dispone de información.

Cancerogenocidad:

No se dispone de información para hidróxido de calcio.

El sílice cristalino libre está clasificado como «probablemente cancerígeno para los seres humanos.»

Propiedades sensibilizantes: No se dispone de información.

Mutagenicidad: No hay suficientes datos.

Productos sinérgicos: No se dispone de información.

## MEDIDAS PREVENTIVAS

Equipo de seguridad personal.

Respirador (especificar).

Máscara antipolvo aprobada por NIOSH

Guantes (especificar).

Goma natural, neopreno, nitrilo, o PVC (cloruro de polivinil).

Ojos (especificar).

Gafas de seguridad con alas laterales o gafas o mascarilla aprobada por CSA.

# Anexo G

Ropa (especificar).

Mamelucos o camisas de manga larga y pantalones largos.

Calzado (especificar).

Calzado resistente con tobilleras. Las tobilleras de los zapatos deben ir dentro de la parte inferior de los pantalones.

Otros (especificar).

No hay requerimientos adicionales.

Controles de Ingeniería:

Encierre los procesos para evitar pérdida de polvo. En los casos en que no sea posible encerrar el proceso, que haya ventilación (de preferencia de tipo aspiración local) para retirar el polvo. Desahogue hacia exteriores. El sistema debe estar conectado a tierra. Considere un volumen igual de aire recirculante temperado.

Procedimientos y equipo para el manejo:

Fuentes de agua para lavarse los ojos y duchas de emergencia listas para ser usadas por los trabajadores que manipulan el producto.

Requerimientos para el almacenamiento:

Almacene en contenedores herméticos en un lugar fresco y seco, lejos de materiales incompatibles.

Información especial sobre embarques: La misma que el almacenamiento.

Procedimientos en caso de derrame y fuga:

Contenga el derrame y asegure el área. Recupere el producto derramado y el material contaminado en forma manual o mecánica. Neutralice los residuos finales con ácido acético o ácido clorhídrico y enjuague con chorro de agua. Revise los procedimientos junto con las agencias gubernamentales competentes.

Eliminación de desechos:

Puede permitirse la neutralización, dilución y enjuague por chorro del material hasta el desagüe o eliminación en rellenos de tierra seguros. Póngase en contacto con las agencias gubernamentales para la conservación de medio ambiente competentes si desea asistencia.

## REFERENCIAS:

Centro Canadiense de Salud y Seguridad Ocupacional. Calcium Hydroxide. Cheminco Record N° 10E(9/2/88). Crystalline Silica. Cheminco Record N° 79E(8/8/88), Hamilton, CCOHS.

Sax, N.I. & R.J. Lewis Sr. (1989), Dangerous Properties of Industrial Materials, New York: Van Reinhold Co. Ltd.

Sweet, Doris (Ed.) (1989) Registry of the Toxic Effects of Chemicals, Cincinnati; National Institute for Occupational Health and Safety.

Supply and Services Canada (1986) Dangerous Goods Guide to Initial Emergency Response, Canutec, Ottawa, Canadian Government Printing Office.

## OXIDO DE CALCIO

### IDENTIFICACION DEL PRODUCTO Y USO

Uso del producto:

Varios usos de fabricación industrial y neutralización de ácidos

### INGREDIENTES PELIGROSOS

Ingred. peligrosos	Porcen.(%)	PIN	Nº caso	LD50 (especie y ruta)	LC50 (especie y ruta)
Oxido de calcio	94 - 98	19910	1305- 78-8	No disponible	No disponible
Sílice	No disp.	No disp.	14808-60-7	No disponible	No disponible
Carbonato de calcio	"	"	1317- 65-3	6450 mg/kg (rat. oral)	No disponible
Oxido de magnesio	"	"	1309- 48-4	No disponible	No disponible
Oxido de hierro	"	"	1309- 37-1	5500 mg/kg (rat.intra-peritonal)	No disponible
Oxido de aluminio	"	"	No disp.	No disponible	No disponible

### INFORMACION FISICA

Estado físico: SOLIDO.

Color y aspecto: INOLORO, GRUMOS O POLVO GRANULADO BLANCO PURO O BLANCO GRISACEO.

Umbral de olor: NO APLICABLE.

Presión de vapor (en mmHg): NO VOLATIL.

Densidad de vapor (aire = 1): NO VOLATIL

Tasa de evaporación: NO VOLATIL.

Punto de ebullición (en °C): 2850 °C.

Punto de fusión/congelamiento (en °C): 2570°C.

pH: 12,5 (SOLUCION SATURADA).

Gravedad específica: 3,3 - 3,4 a 20°C.

Coeficiente de distribución en agua/aceite:

Se disuelve en agua y reacciona con agua formando hidróxido de calcio y generando una gran cantidad de calor. Soluble en ácidos, glicerol y soluciones de azúcar. Insoluble en alcohol.

Información sobre fuego o explosión

Material inflamable:

El producto no es combustible. Sin embargo, la reacción entre el producto y varios materiales (véase información sobre reactividad) produce suficiente calor para inflamar los materiales inflamables cercanos.

Medios de extinción:

Use un extinguidor apropiado para el material que está ardiendo. No obstante, evite el uso de agua, salvo que sea absolutamente necesario, en cuyo caso, inunde el producto con agua para absorber el calor que se ha generado.

Punto de flama (en°C) y método: NO APLICABLE.

Temperatura de autoignición (en°C): NO APLICABLE.

Límite inflamable inferior (% por volumen): NO APLICABLE.

Límite inflamable superior (% por volumen): NO APLICABLE.

Productos peligrosos de combustión: NINGUNO.

Sensibilidad al impacto mecánico: NO SE DISPONE DE INFORMACION.

Sensibilidad a la descarga estática: NO SE DISPONE DE INFORMACION.

INFORMACION SOBRE REACTIVIDAD

¿Es un material químicamente estable?: SI.

# Anexo G

---

Condiciones de la inestabilidad química: NO APLICABLE.

¿Es incompatible con otras sustancias?: SI.

¿Cuáles sustancias?

Acidos fuertes - reacciona en forma violenta.

Flúor - la reacción genera calor y cierto resplandor.

Agua - la reacción puede generar suficiente calor para inflamar los materiales combustibles cercanos.

Trifluoruro de cloro o bromo, fluoruro de hidrógeno u óxido de fósforo - reacción violenta.

¿Es un material reactivo? NO.

Condiciones de la reactividad: NO APLICABLE.

Materiales peligrosos de la descomposición: NINGUNO.

INFORMACION SOBRE RIESGOS PARA LA SALUD.

Ruta de ingreso: INHALACION.

Propiedades toxicológicas:

Irritación severa de la nariz, garganta y pulmones.

Por lo general, se evita un daño severo con acciones autolimitantes como estornudos, tos y malestar. La exposición prolongada a materiales que contengan más de 1% de sílice puede provocar silicosis.

Medidas de primeros auxilios:

Traslada la víctima hasta un lugar con aire fresco. Busque atención médica.

Ruta de ingreso: ABSORCION A TRAVES DE LA PIEL.

Propiedades toxicológicas: No aplicable.

Medidas de primeros auxilios: No aplicable.

Rutas de ingreso: INGESTION.

Propiedades toxicológicas:

Quemadura de la boca, garganta y esófago, calambres estomacales, vómitos, diarrea y colapso.

Nota: pueden presentarse quemaduras térmicas, así como quemaduras cáusticas debido a la reacción del producto y la humedad.

Medidas de primeros auxilios:

No induzca el vómito. Si hay vómito, coloque a la víctima en posición de recuperación para evitar que los pulmones aspiren el vómito. Dele de beber de 2 a 3 vasos de agua. Busque atención médica.

Ruta de ingreso: CONTACTO CON LOS OJOS.

Propiedades toxicológicas:

Corrosión leve a moderada. El producto reacciona con la humedad y la proteína del ojo y forma grumos difíciles de retirar. La irritación puede persistir algún tiempo. La córnea del ojo sufrir graves quemaduras.

Medidas de primeros auxilios:

Enjuague el ojo contaminado con un chorro de agua corriente tibia durante 30 minutos, manteniendo abierto el párpado. Tenga cuidado de no salpicar el agua de enjuague en el ojo no contaminado. Si la irritación persiste, repita el enjuague con chorros de agua. Puede usarse una solución salina neutra para una irrigación adicional de 30 minutos. Busque atención médica de inmediato.

Ruta de ingreso: CONTACTO CON LA PIEL.

Propiedades toxicológicas: Irritación severa. Posibles quemaduras.

Medidas de primeros auxilios:

Enjuague la piel contaminada con un chorro de agua corriente tibia por lo menos durante 30 minutos. Retire la ropa contaminada mientras mantiene el área afectada bajo el chorro de agua corriente. Repita el enjuague con chorro si la irritación persiste. Busque atención médica.

## LIMITES DE EXPOSICION

Oxido de calcio: TLV - TWA = 2 mg/m<sup>3</sup>.

Silice = 0,1 mg/m<sup>3</sup> (polvo respirable).

Partículas molestas \* TLV-TWA = 10 mg/m<sup>3</sup>.

\* Se aplica si el polvo no contiene asbesto y < 1% de silice.

Oxido de calcio: 2 mg/m<sup>3</sup> - límite de 8 horas  
4 mg/m<sup>3</sup> - límite de 15 minutos.

Silice respirable; 10 mg/m<sup>3</sup>    Total silice: 30 mg/m<sup>3</sup>

% de cuarzo respirable + 2      % de cuarzo + 3.

Corrosividad: Corrosivo para la piel.

Toxicidad sobre reproductividad: No se dispone de información.

Irritabilidad: Muy irritante para la piel y ojos.

Teratogenicidad: No se dispone de información.

Cancerogenocidad: No se dispone de información para hidróxido de calcio

El sílice cristalino libre ha sido clasificado por IARC como «probablemente cancerígeno para los seres humanos.»

Propiedades sensibilizantes: No se dispone de información.

Mutagenicidad: No se dispone de información.

Productos sinérgicos: No se dispone de información.

## MEDIDAS PREVENTIVAS

Equipo de seguridad personal:

Respirador (especificar).

Máscara antipolvo aprobada por NIOSH.

Guantes (especificar).

Goma natural, neopreno, nitrilo, o PVC (cloruro de polivinil).

Ojos (especificar).

Gafas de seguridad con alas laterales o gafas o mascarilla aprobada por CSA.

Ropa (especificar).

Mamelucos o camisas de manga larga y pantalones largos.

Calzado (especificar).

Calzado resistente con tobilleras. Las tobilleras de los zapatos deben ir dentro de la parte inferior de los pantalones.

Otros (especificar).

No hay más requerimientos.



## Controles de ingeniería:

Encierre los procesos para evitar la liberación de polvo. En los casos en que no sea posible encerrar el proceso, que haya ventilación (de preferencia de tipo aspiración local) para retirar el polvo. Desahogue hacia exteriores. El sistema debe estar conectado a tierra. Considere un volumen igual de aire recirculante temperado.

## Procedimientos y equipo para el manipuleo

Fuentes de agua para lavarse los ojos y duchas de emergencia listas para ser usadas por los trabajadores que manipulan el producto. Al preparar las soluciones, agregue el producto al agua para evitar la formación de burbujas y derrames.

## Requerimientos para el almacenamiento:

Almacene en contenedores herméticos en un lugar fresco y seco, lejos de materiales incompatibles.

## Información especial sobre embarques:

La misma que el almacenamiento.

## Procedimientos en caso de derrame y fuga:

Contenga el derrame y asegure el área. Recupere el producto derramado y el material contaminado en forma manual o mecánica. Neutralice los residuos finales con ácido acético o ácido clorhídrico y enjuague con chorro de agua. Revise los procedimientos junto con las agencias gubernamentales competentes.

## Eliminación de desechos:

Puede permitirse la neutralización, dilución y enjuague por chorro del material hasta el desagüe o eliminación en rellenos seguros. Póngase en contacto con las agencias gubernamentales de conservación de medio ambiente competentes si desea asistencia.

## REFERENCIAS:

Centro Canadiense de Salud y Seguridad Ocupacional. Calcium Hydroxide. Cheminco Record N° 10E(9/2/88). Crystalline Silica. Cheminco Record N° 79E(8/8/88), Hamilton, CCOHS.

Sax, N.I. & R.J. Lewis Sr. (1989), Dangerous Properties of Industrial Materials, New York: Van Reinhold Co. Ltd.

Sweet, Doris (Ed.) (1989) Registry of the Toxic Effects of Chemicals, Cincinnati; National Institute for Occupational Health and Safety.

Supply and Services Canada (1986) Dangerous Goods Guide to Initial Emergency Response, Canutec, Ottawa, Canadian Government Printing Office.

# Anexo G

## CARBONATO DE CALCIO

IDENTIFICADOR DEL PRODUCTO:

Uso del producto: Varios usos de fabricación industrial y neutralización de ácidos.

### INGREDIENTES PELIGROSOS

Ingredientes peligrosos	Por.(%)	PIN	Nº CAS	LD50 (especie y ruta)	LC50 (especie y ruta)
Carbonato de calcio	99	19910	1317-65-3	6450 mg/kg (rel. oral)	No disponible
Sílice	No disp.	No disp	14808-60-7	No disponible	No disponible
Oxido de magnesio	"	"	1309-48-4	No disponible	No disponible

También contiene:

Magnesio	1869	7439-95-4	No disponible	No disponible
Hierro	1383	7439-95-6	30 g/kg (rel. oral)	No disponible
Manganeso	No disp.	7436-96-5	9 g/kg (rel. oral)	No disponible
Zinc	"	7440-66-6	No disponible	No disponible

### INFORMACION FISICA

Estado fisico: SOLIDO.

Color y aspecto: INOLORO, POLVO BLANCO O GRANULOS.

Umbral de olor: NO APLICABLE.

Presión de vapor (en mmHg): NO VOLATIL.

Densidad de vapor: NO VOLATIL.

Tasa de evaporación: NO VOLATIL.

Punto de ebullición (en °C): NO APLICABLE.

Punto de fusión/congelamiento (en °C): 825 - 1339°C (DESCOMPOSICION).

pH: 8 - 9 (SOLUCION ACUOSA).

Gravedad especifica: 2,7 a 2,9.

Coeficiente de distribución en agua/aceite:

Ligeramente soluble en agua; soluble en soluciones de cloruro de amonio y ácidos diluidos (con evolución de CO<sub>2</sub>).

## INFORMACION SOBRE FUEGO O EXPLOSION

Material inflamable: NO.

El carbonato de calcio y sus soluciones no se incineran ni soportan la combustión.

Medios de extinción: Use un extinguidor apropiado para el material que está ardiendo.

Punto de flama (en°C) y método: NO APLICABLE.

Temperatura de autoignición (en°C): NO APLICABLE.

Límite inflamable inferior (% por volumen): NO APLICABLE.

Límite inflamable superior (% por volumen): NO APLICABLE.

Productos de combustión peligrosos:

Monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Sensibilidad al impacto mecánico: No se dispone de información.

Sensibilidad a la descarga estática: No se dispone de información.

## INFORMACION SOBRE REACTIVIDAD

¿Es un material químicamente estable?: SI.

Condiciones de la inestabilidad química: NO APLICABLE.

¿Es incompatible con otras sustancias?: SI.

¿Cuáles sustancias?

FLUOR - se inflama y se quema fuertemente.

MAGNESIO - puede tener una reacción explosiva.

¿Es un material reactivo?: NO.

Condiciones de la reactividad: NO APLICABLE.

Materiales de descomposición peligrosos: NINGUNO.

## INFORMACION SOBRE RIESGOS PARA LA SALUD

Ruta de ingreso: INHALACION.

Propiedades toxicológicas:

Irritación severa de la nariz, garganta y pulmones.

La exposición prolongada a materiales que contengan más de 1% de sílice cristalina puede provocar la producción de silicosis.

Medidas de primeros auxilios:

Traslade a la víctima hasta un lugar con aire fresco. Busque atención médica.

Ruta de ingreso: ABSORCION A TRAVES DE LA PIEL.

Propiedades toxicológicas: NO APLICABLE.

Medidas de primeros auxilios: NO APLICABLE.

Ruta de ingreso: INGESTION.

Propiedades toxicológicas:

Baja toxicidad. La ingestión de una cantidad considerable puede provocar obstrucción intestinal y estreñimiento.

Medidas de primeros auxilios:

No induzca el vómito. Si hay vómito, coloque la víctima en posición de recuperación para evitar que los pulmones aspiren el vómito. Dele de beber 2 a 3 vasos de agua o leche. Busque atención médica.

Ruta de ingreso: CONTACTO CON LOS OJOS.

Propiedades toxicológicas: IRRITACION.

Medidas de primeros auxilios:

Enjuague el ojo contaminado con un chorro de agua corriente tibia durante 30 minutos, manteniendo abierto el párpado. Tenga cuidado de no salpicar el agua de enjuague en el ojo no contaminado. Si la irritación persiste, busque atención médica de inmediato.

Ruta de ingreso: CONTACTO CON LA PIEL

Propiedades toxicológicas: Puede causar irritación.

Medidas de primeros auxilios:

Si hay irritación, enjuague el área contaminada con un chorro de agua corriente tibia durante 10 minutos. Si la irritación persiste, busque atención médica.

## LIMITES DE EXPOSICION

Carbonato de calcio: TLV - TWA =  $10 \text{ mg/m}^3$ .

Partículas molestas\* TLV - TWA =  $10 \text{ mg/m}^3$ .

Sílice (cuarzo) TLV - TWA =  $0,1 \text{ mg/m}^3$  (polvo respirable).

\* Se aplica si el polvo no contiene asbesto y  $< 1\%$  de sílice

Sílice respirable:  $10 \text{ mg/m}^3$

% de cuarzo respirable + 2

Total sílice:  $30 \text{ mg/m}^3$

% de cuarzo respirable + 3.

Carbonato de calcio:  $10 \text{ mg/m}^3$  - límite de 8 horas

$20 \text{ mg/m}^3$  - límite de 15 minutos.

Corrosividad: Corrosivo para los metales.

Toxicidad sobre reproductividad: No se dispone de información.

Irritabilidad: Negativo en pruebas animales.

Teratogenicidad: No se dispone de información.

Cancerogenicidad:

No se dispone de información para carbonato de calcio. La sílice cristalina libre ha sido clasificada como «probablemente cancerígena para los seres humanos.»

Propiedades sensibilizantes: No se dispone de información.

Mutagenicidad: No se dispone de información.

Productos sinérgicos: No se dispone de información.

## MEDIDAS PREVENTIVAS

Equipo de seguridad personal.

# Anexo G

Respirador (especificar).

Máscara antipolvo aprobada por NIOSH.

Guantes (especificar): Insensibles al polvo.

Ojos (especificar)

Gafas de seguridad con alas laterales o gafas o mascarilla aprobada por CSA.

Ropa (especificar)

Mamelucos o camisas de manga larga y pantalones largos

Calzado (especificar)

Calzado resistente con tobilleras. Las tobilleras de los zapatos deben ir dentro de la parte inferior de los pantalones.

Otros (especificar)

No hay más requerimientos.

Controles de ingeniería:

Encierre los procesos para evitar la liberación de polvo. En los casos en que no sea posible encerrar el proceso, que haya ventilación (de preferencia de tipo aspiración local) para retirar el polvo. Desahogue hacia exteriores. El sistema debe estar conectado a tierra. Considere un volumen igual de aire recirculante temperado.

Procedimientos y equipo para el manejo:

Fuentes de agua para lavarse los ojos y duchas de emergencia listas para ser usadas por los trabajadores que manipulan el producto.

Requerimientos para el almacenamiento:

Almacene en contenedores herméticos en un lugar fresco y seco, lejos de materiales incompatibles.

Información especial sobre embarques: Igual que para el almacenamiento.

Procedimientos en caso de derrame y fuga:

Contenga el derrame y asegure el área. Recupere el producto derramado y el material contaminado en forma manual o mecánica. Neutralice los residuos finales con ácido acético o ácido clorhídrico y enjuague con chorro de agua. Revise los procedimientos junto con las agencias gubernamentales competentes.

# Anexo G

---

Eliminación de desechos:

La eliminación del producto puede hacerse como desecho no tóxico. Póngase en contacto con las agencias gubernamentales de conservación de medio ambiente competentes si desea asistencia.

## REFERENCIAS:

Centro Canadiense de Salud y Seguridad Ocupacional. Calcium Carbonate. Cheminco Record N° 10E(9/2/88). Crystalline Silica. Cheminco Record N° 79E(8/8/88), Hamilton, CCOHS.

Sax, N.I. & R.J. Lewis Sr. (1989), Dangerous Properties of Industrial Materials, New York: Van Reinhold Co. Ltd.

Sweet, Doris (Ed.) (1989) Registry of the Toxic Effects of Chemicals, Cincinnati; National Institute for Occupational Health and Safety.

Supply and Services Canada (1986) Dangerous Goods Guide to Initial Emergency Response, Canutec, Ottawa, Canadian Government Printing Office.