

Guía Ambiental Para el Manejo de Cianuro

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.

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.)

- Compañía Minera
- Cía Minera San Nicolás
- Cía Minera Conlanso S.A.
- Minera Yanacocha S.A.
- Aurífera Igor S.A.
- Cía Minera Aurífera Marañón

- Cía Minera Poderosa S.A.
- Pablo Tarnawiecki
- Consorcio Minero Horizonte
- Minera Aurífera Retamas S.A
- Cía Aurífera Real Aventura
- Oblitas Herrera La Libertad 25
- Aurífera Marañón S.A.
- Cía Min. Aurífera Santa Rosa
- Cía Minera San Nicolás Otoa
- Aurífera Koriyaqui 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 Sanes 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).

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 SO₂-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 cual 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.

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.

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).

Ion Cianuro: Como se indicó previamente, este término se refiere únicamente al anión libre 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 (CH_2CHCN) y el acetonitrilo (CH_3CN), 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.

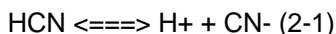
En la práctica, la cuantificación del cianuro total depende del método analítico empleado. (véase Sección 4.3.1).

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).

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 4.365×10^{-10} $\text{pK}_a = 9.31$ 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^- en función del pH. Sólo el CN^- forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas.

El pK_a del HCN disminuye con un aumento de la temperatura, llegando a un $\text{pK}_a = 8.88$ 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

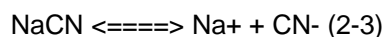
H = constante de Henry, atm/fracción molar de HCN

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.

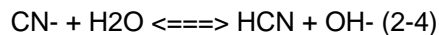
La presencia de otras especies químicas parece reducir la presión del HCN que se encuentra en contacto con las soluciones, pues el HCN puede reaccionar en solución con estas especies.

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 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.

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



El CN^- puede entonces hidrolizarse para formar HCN y OH^- , de la siguiente manera:



El cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de calcio ($Ca(CN)_2$) 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.

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 H₂O, NH₃, 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)

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 C¹⁴, 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.)

La formación de precipitados insolubles de cuproferrocianuro es parte integral del proceso de eliminación del ferrocianuro tanto en el proceso Inco SO₂-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.

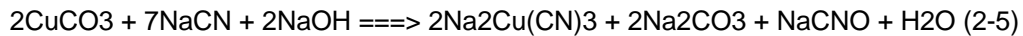
En el Anexo A, Cuadro A.1 se proporcionan más datos sobre las propiedades de las sales de complejos de cianuro y cationes metálicos.

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.

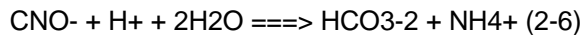
Además pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre compuestos reducidos de azufre y cianuro. A continuación, se explica la química de estos dos productos de descomposición.

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).

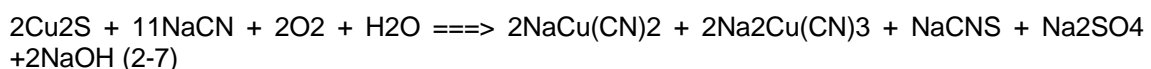
El cianato es estable en condiciones alcalinas pero se descompone en condiciones ácidas para generar amonio (Resnick y otros, 1958, citados en Wastart Limited, sin fecha). Los estudios muestran la degradación natural del cianato en las canchas de relaves (Schmidt y otros, 1981), pero no se ha investigado los mecanismos 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 (Cu₂S) 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 thiooxydans, 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⁻. El tiocianato de hidrógeno (HSCN) posee una constante de disociación de 1.4×10^{-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:

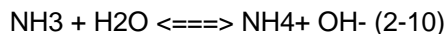


$$K=3.6 \times 10^6$$

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 más 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.

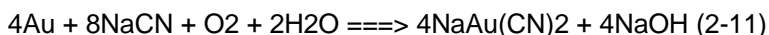
En solución acuosa, el amoníaco libre (NH₃) existe en equilibrio con el ion amonio (NH₄⁺):



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 ($pK_a = 9.25 @ 25^{\circ}C$) 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.

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):

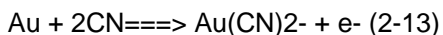


Habashi (1967) revisó los estudios efectuados acerca de los mecanismo de cianuración y propuso la ecuación para la reacción de disolución:

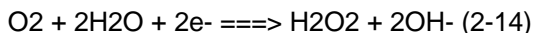


La reacción describe un proceso de corrosión en el cual el oxígeno absorbe los electrones en una zona catódica sobre la superficie metálica, mientras que en una zona anódica del metal éste cede electrones e ingresa a la solución como complejo de cianuro. De este modo, se producen dos reacciones electroquímicas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

Reacción anódica:



Reacción catódica:



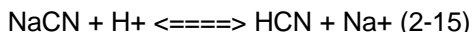
Este proceso se representa en forma esquemática en la figura 2.2.

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 (Loroch 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)

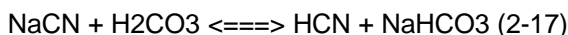
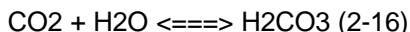
La ecuación 2.12 describe el comportamiento durante la cianuración de algunos minerales denominados "directamente cianurables" en los que el oro, por lo general, se encuentra como metal u ocasionalmente aleado con plata. Con respecto a otros minerales, los constituyentes que no son metales preciosos 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.

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 CO₂ atmosférico por parte de la solución :



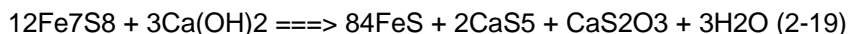
Con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de cianuro de hidrógeno en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los iones de hidrógeno. Las adiciones de cal también pueden contribuir a sedimentar las partículas del mineral en la solución de lixiviación cuando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

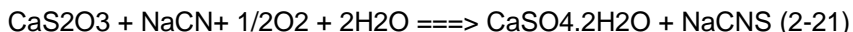
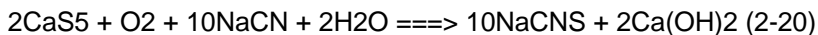


Si bien el tiocianato es un poderoso agente complejante, es mucho menos efectivo que el cianuro para lixiviar los metales preciosos y su formación reduce el rendimiento del proceso.

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:



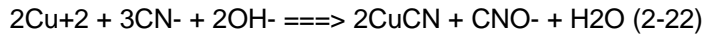
Al estar disueltos el polisulfuro y el tiosulfato, reaccionan fácilmente con el cianuro para producir tiocianato:



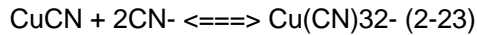
Metal Mineral Fórmula Porcentaje disuelto

con el cianuro para formar tiocianato. Es también posible que produzca una reacción directa entre el cianuro y los sulfuros produciendo el tiocianato.

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 refinерías.

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:

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

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

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

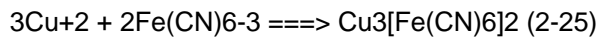
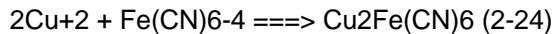
Afortunadamente, las soluciones de cianuro ejercen poco efecto sobre el hierro metálico y sobre la mayoría de los minerales de hierro. Por consiguiente, el equipo en el cual se manipulan las soluciones puede estar fabricado de acero sin consideraciones de protección especial contra la corrosión. No obstante,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

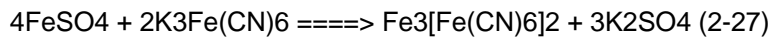
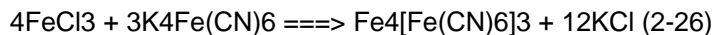
Los complejos de cianuro de hierro se denominan ferrocianuros (si el hierro se encuentra en estado ferroso) o ferricianuros (si el hierro se encuentra en estado férrico). Las formas estables involucran complejos con seis iones cianuro como ligantes. Los ferricianuros y los ferrocianuros alcalinotérreos 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).

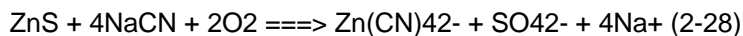
Los procesos de tratamiento de efluentes utilizan metales como el cobre para la eliminación del ferrocianuro y ferricianuro. El cobre es añadido a estos procesos como un catalizador redox; cuando el cianuro remanente no puede mantenerlo en solución, los complejos de cianuro de hierro precipitarán de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



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.

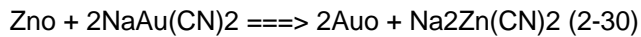
La descomposición del cianuro de zinc por la adición del exceso de cal puede expresarse de la siguiente manera:



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:



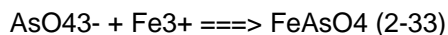
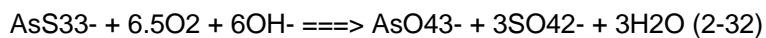
El papel del cianuro en la descomposición de los minerales de arsénico y antimonio involucra reacciones similares a las que presentarían en el caso de los sulfuros. Se forman otros aniones, pero éstos son el resultado del contacto del mineral con soluciones alcalinas, no con soluciones alcalinas de cianuro. 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.

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 dosificación 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 amoniacocíncico (American Cyanamid Company, 1976).

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.

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.

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.

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.

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 oC 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 650oC 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.

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 m³/m²/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.

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. Concluído 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 diluídas, 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 apagones, 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.

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 cianidas 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:

v Purgas periódicas para mantener la calidad de la solución de lixiviación.

v Filtraciones desde las canchas de relaves

v 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 destruído 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:

los minerales de cobre, la pirrotita, etc.

q Intentar retener el cianuro en el circuito en vez de permitir su descarga a la cancha de relaves.

q Controlar estrictamente las adiciones de agua al circuito , con el fin de disminuir la necesidad de purgas de la solución.

q 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 $[CN^-]/[O_2] = 6$. Si $[CN^-] \ll 6 [O_2]$, la velocidad será independiente de la concentración de oxígeno; si $[CN^-] \gg 6 [O_2]$, 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 continúa, 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. 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.

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.

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)

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.

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.

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 ligandos 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

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.

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:

- q 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)

q Objetivo e importancia de la información contenida en la hoja de datos de seguridad del material

(véase Sección 3.3.3)

q Procedimientos para el uso, almacenamiento, manejo y eliminación segura del producto si se

encuentra contenido o es transportado en:

w una tubería

w un sistema de tuberías que incluye válvulas

w un tanque de preparación

w un tanque del proceso

w un carro cisterna, camión cisterna, carro minero, faja transportadora u otro medio similar.

w Planes de emergencia en caso de derrames y otros contratiempos previsibles.

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.

3.4.1 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 CO₂ para formar carbonato y así evitar la generación de HCN. Si bien el CO₂ 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:

q 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.

q 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.

q 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 tolvín 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 tolvín 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 38oC para acelerar la disolución. Sin embargo, para su almacenamiento, el cianuro de sodio debe ser guardado por debajo de los 27oC para reducir su descomposición. A temperaturas que se encuentran por encima de los 49o a 52oC, 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 lixivante. 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/m³) 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 terminamente 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):

- v Enrojecimiento de los ojos
- v Dolor de cabeza
- v Irritación de la garganta
- v Debilidad en brazos y piernas

v Palpitaciones

v Vértigos

v Dificultad para respirar

v Colapso y convulsiones

v Salivación

v Aturdimiento

v 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.

3.6.1 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):

q 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.

q Tuberías de acero soldadas y no roscadas aún en el caso de velocidades bajas.

q Acero inoxidable 304 para todas las bombas, válvulas e instrumentos, etc.

q 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.

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.

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.

Debido a que la solución de cianuro de sodio debe ser almacenada por encima del punto de cristalización, pero por debajo de los 276oC, 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.

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.

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.

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:

- q Control de los procesos

- q Evaluación y/o control del tratamiento de las aguas residuales

q Monitoreo del cumplimiento de los límites máximos permisibles, de descarga de efluentes líquidos

q 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)

q Monitoreo de aguas subterráneas

q 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.

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:

v Localización del muestreo (Capítulo 2 del Protocolo)

v Tiempo y frecuencia del muestreo (Capítulo 3)

v 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.

q 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).

q 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).

q 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:

q 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).

q limpieza extrema durante todos los procedimientos de tratamiento.

q 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.

q 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.

q 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:

v 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).

v 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:

q 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:

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.

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.

En la Figura 8.2 se presenta un ejemplo de un cálculo típico de balance de agua. En el cálculo se toma en cuenta las entradas y pérdidas estimadas de las fuentes naturales (incluyendo precipitación, filtración, evaporación y percolación) y del uso del proyecto como, por ejemplo, agua descargada con relaves y luego reciclada a la planta. En la etapa de planeamiento, cada componente del balance hídrico se basa en una combinación de estimados y supuestos. A continuación presentamos un resumen de dichos supuestos.

q Patrones de precipitación - El período de recolección de datos generalmente es breve (de 1 a 2 años), por lo que es probable que no se cuente con datos sobre los máximos niveles de precipitación.

q Uso de los datos regionales - Por necesidad, los estimados de los caudales frecuentemente se basan en datos regionales que probablemente fueron recolectados para una cuenca completamente distinta, por ejemplo: distintas dimensiones, elevación, orientación del valle.

q Porcentaje de recirculación - La capacidad de reciclar el agua a la planta puede ser determinada, dependiendo del proceso y de si el agua puede o no ser reutilizada. En el caso de las plantas de cianuración estándar, la única limitación sobre la reutilización del agua es el nivel y tipo de sólidos disueltos presentes. Por ejemplo pueden presentarse problemas de incrustaciones en el carbón activado, si la concentración de yeso está próxima a la saturación, mientras que la presencia de metales y sulfuro podrían actuar como cianicidas durante la lixiviación. El uso de agua reciclada es aún más restringido cuando se emplea la flotación. Los altos niveles de calcio pueden interferir con los agentes orgánicos de flotación utilizados como colectores de sulfuros, lo cual requiere etapas de ablandamiento con el consiguiente aumento de costos y mayor consumo de reactivos. En algunos procesos unitarios como el lavado de carbón y el consumo doméstico no puede utilizarse agua reciclada. Todo incremento en el consumo de agua potable hace que aumente la cantidad de agua que debe ser tratada, toda agua que no pueda ser reciclada deberá ser descargada para mantener el balance.

q Filtración de aguas subterráneas a la cancha de relaves - Los estimados de filtración se obtienen a partir de los datos de permeabilidad obtenidos de las calicatas practicadas en las proximidades de la cancha de relaves. Generalmente, se trata de ubicar las calicatas de modo tal que proporcione información geotécnica acerca de los cimientos de la cancha, para poder reducir la cantidad de pozos aguas arriba de la cancha de relaves. El énfasis en lo geotécnico, probablemente, no permita detectar características importantes para el flujo de aguas subterráneas, como por ejemplo los lentes de grava y las fracturas en el lecho de la roca.

q Eficacia de las zanjas de derivación - Los drenajes y zanjas de derivación generalmente se construyen para desviar el agua alrededor de las pozas. Resulta difícil calcular el porcentaje efectivo de agua subterránea y superficial captada por estas derivaciones, ya que su efectividad no puede predecirse.

Considerando la cantidad y variabilidad de factores que participan en la estimación del balance de agua, no es sorprendente que, luego de la puesta en marcha, las condiciones, puedan diferir sustancialmente de las asumidas durante el planeamiento y que el cálculo de balance de agua sea inexacto. Debido a esta incertidumbre, deberán desarrollarse planes sólidos y viables durante la etapa de planeamiento para tratar cualquier problema que pueda surgir durante la operación. Las principales características de diseño que deben considerarse como parte del planeamiento de contingencia son las siguientes:

- v Construcción de pozas con suficiente capacidad adicional para almacenar los flujos estacionales máximos.

- v Recolección de datos luego de la puesta en marcha para verificar los supuestos empleados para el balance original.

- v Ampliación de la capacidad de almacenamiento, si se requiere, construyendo otras pozas aguas abajo o aumentando la altura de la presa.

- v Ampliación de la capacidad de tratamiento, si se requiere, considerando otros diseños y el tiempo total de la construcción.

- v Mejoras en la derivación de las aguas superficiales y la intercepción de aguas subterráneas, por ejemplo: zanjas de derivación, revestimiento de las zanjas y modificación de recorridos.

- v Disposiciones para el tratamiento de emergencia de los reboses de canchas de relaves o de desmontes.

- v Control de filtraciones mediante revestimientos, zanjas de intercepción y pozos de intercepción.

8.4 Desarrollo de los Planes de Cierre

Para plantas que utilizan cianuro y otros contaminantes químicos, los planes de cierre generalmente se centrarán en las canchas de relaves, y de desmonte, en la prevención de la contaminación de las aguas subterráneas y los problemas de filtración y limpieza de las áreas utilizadas para almacenamiento de reactivos. A continuación se tratan algunos de los principales puntos para el desarrollo de un plan de cierre.

- q Puede requerirse medidas específicas con el fin de reducir al mínimo la posible contaminación de las aguas subterráneas y superficiales, asegurándose de que los criterios y objetivos utilizados durante la operación sigan cumpliéndose después del cierre. Aquí se puede incluir las siguientes actividades:

- q Control de las aguas subterráneas y superficiales en el medio receptor local durante un tiempo determinado tras el cierre.

- q Operación de instalaciones para el tratamiento del excedente de agua recuperada hasta que las concentraciones de cianuro y otros contaminantes se reduzcan a niveles aceptables. Por lo general, las concentraciones de cianuro en el rebose de las canchas de relave descenderán rápidamente debido a la degradación natural. El cianuro en el agua retenida en los sólidos de los relaves puede persistir por algún tiempo. Este cianuro se estabilizará lentamente para formar precipitados de cianuro de hierro insolubles.

q Pruebas de lixiviación para demostrar la estabilidad de los relaves con respecto al cianuro. Es importante que dichas pruebas sean diseñadas para tratar los cambios en pH, temperatura, caudales en la cancha y otros eventos que pudiesen ocurrir tras el cierre.

q Pruebas para determinar el comportamiento a largo plazo de los relaves y las pulpas de la planta de tratamiento.

q La cancha de relaves podrá ser inundada o drenada luego del cierre. Esta decisión dependerá de naturaleza del relave, (por ejemplo, los relaves generadores del ácido probablemente tendrían que permanecer inundados, pero deberá analizarse el posible riesgo de la estabilidad de la presa).

q En el planeamiento de la restauración de canchas de relaves deberá contemplarse la estabilidad a

largo plazo de los diques y vertederos así como los requisitos para la rehabilitación del terreno a fin

de darle un uso apropiado.

q En los planes de cierre de la planta se deberá considerar la cantidad de cianuro excedente,

reactivos y otros inventarios de productos químicos; es posible reducir estos inventarios antes del

cierre. Tras el cierre, todos los recipientes y tuberías deberán ser lavados con abundante agua, con

el fin de eliminar todo residuo de cianuro.