

FACULTAD DE  
**CIENCIAS E INGENIERÍA**  
SECCIÓN INGENIERÍA DE MINAS



**100** años  
**PUCP**

# **MINERÍA Y MEDIOAMBIENTE**

---

MANUAL DE LABORATORIO

Maribel Giovana Guzmán Córdova  
Jorge Jonathan Nué Martínez

2017

# Laboratorio No. 1 – Prueba estática de predicción de drenaje ácido de mina (DAM)

## I Objetivos

Determinar el potencial de generación de ácido y el potencial de neutralización de una muestra de desmonte mediante la prueba estática (ABA).

## II Introducción

El fenómeno de drenaje ácido proveniente de minerales sulfurosos es un proceso que ocurre en forma natural. Hace cientos de años, se descubrieron muchos yacimientos minerales por la presencia de agua de drenaje rojiza, indicando la presencia de minerales sulfurosos. Sin embargo, hace sólo alrededor de 20 años, se desarrolló una preocupación ambiental asociada con esta agua ácida, rica en metales disueltos, así como el término "drenaje ácido de mina" o DAM. No obstante, el drenaje ácido no ocurre únicamente en las minas, por lo que el término "drenaje ácido de roca" o DAR también es usado comúnmente.

Cualquiera sea el término empleado -DAM o DAR- el drenaje ácido se refiere a: drenaje contaminado que resulta de la oxidación de minerales sulfurados y lixiviación de metales asociados, provenientes de las rocas sulfurosas cuando son expuestas al aire y al agua. El desarrollo del DAM es un proceso dependiente del tiempo y que involucra procesos de oxidación tanto química como biológica y fenómenos físico-químicos asociados, incluyendo la precipitación y el encapsulamiento.

Generalmente el DAM se caracteriza por:

- valores de pH por debajo de 7 hasta 1,5
- alcalinidad decreciente y acidez creciente
- concentraciones elevadas de sulfato
- concentraciones elevadas de metales (disueltos o totales)
- concentraciones elevadas de sólidos disueltos y sólidos totales

Existen tres factores principales que tienden a contribuir al potencial de generación de ácido y a la calidad del drenaje de las minas en todo el mundo:

- la compleja configuración geológica, principalmente, en lo referente a vetas
- la variada mineralogía con potencial para contribuir con diferentes contaminantes en el tiempo, y en diferentes lugares
- la asociación del mineral con la pirita como el principal mineral sulfurado

La generación de ácido es originada por la oxidación de los minerales sulfurosos cuando son expuestos al aire y agua, lo cual da por resultado la producción de acidez, sulfatos y la disolución de metales. No todos los minerales sulfurosos son igualmente reactivos, ni la acidez se produce en igual proporción. Además, no todos los minerales sulfurosos o rocas con contenido de sulfuro son potencialmente generadores de ácido. La tendencia de una muestra particular de roca a generar acidez neta es una función del balance entre los minerales (sulfurosos) productores potenciales de ácido y los minerales (alcalinos) consumidores potenciales de ácido.

## Química de Reacciones

La generación y el consumo de ácido son el resultado de una serie de reacciones químicas complejas e interrelacionadas. Los factores que controlan la velocidad y la magnitud de la generación de ácido, y la consiguiente calidad del agua de drenaje, sólo han sido estudiados en

detalle durante los últimos 20 años. La comprensión de estos factores, así como de los procesos químicos y de los reactantes involucrados, constituyen la clave para la predicción del potencial de generación de ácido en una muestra de roca; del mismo modo, es fundamental para identificar la tecnología apropiada, que sirva para prevenir o controlar la generación de drenaje ácido.

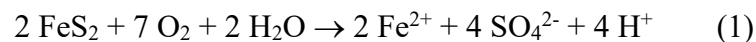
Los componentes principales para la generación de ácido son:

- minerales sulfurosos reactivos
- agua o atmósfera húmeda
- un oxidante, especialmente el oxígeno de la atmósfera o de fuentes químicas

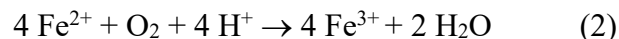
La velocidad y la magnitud de la generación de ácido son afectadas por los siguientes factores secundarios:

- bacterias (*Thiobacillus ferrooxidans*)
- temperatura
- pH

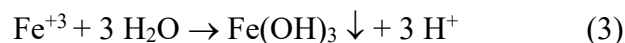
Las reacciones de generación de ácido se expresan generalmente como la oxidación de la pirita, uno de los minerales sulfurosos más comunes. Inicialmente, los sulfuros reaccionan con el oxígeno y el agua para formar sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Esta reacción total de generación de ácido, en la que se muestra la pirita siendo oxidada por el oxígeno, puede representarse por la siguiente ecuación:



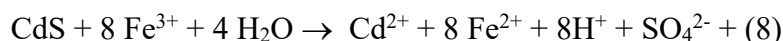
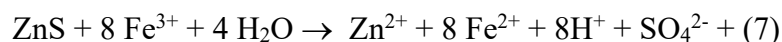
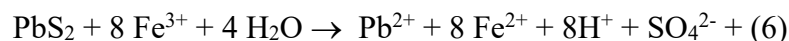
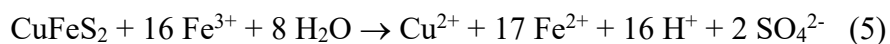
Posteriormente, el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ):



Dependiendo del pH en el ambiente alrededor del sitio de oxidación, el hierro férrico puede luego precipitarse en la forma de hidróxido (Ecuación 3), o puede, a su vez, ser utilizado como oxidante de otros sulfuros (Ecuaciones 4-8). A niveles de pH por encima de 3,5 el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tiende a precipitarse como hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Esto forma el precipitado rojo que se observa en la mayoría de minas que generan ácido. Durante esta reacción, se liberan iones de hidrógeno adicionales.



A medida que se desarrolla la generación de ácido y se consume la alcalinidad disponible, el hierro férrico, a su vez, sirve como oxidante y puede promover la oxidación química de los minerales sulfurosos como se muestra a continuación:



Importante resaltar que la movilidad de metales ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  etc) en el agua se incrementa en condiciones ácidas.

La oxidación química de la pirita (Ecuación 1) es una reacción relativamente rápida a valores de pH mayores que 4,5 pero mucho más lenta a niveles de pH más ácidos. La velocidad del suministro de oxígeno es el elemento que controla principalmente la velocidad de la oxidación

química. A niveles de pH inferiores a 4,5 la oxidación por el hierro férrico se convierte en el proceso de oxidación dominante. La velocidad de producción de hierro férrico, a partir del ferroso (Ecuación 2), se convierte en la etapa controlante del proceso total de oxidación. Sin embargo, por catálisis biológica, esta reacción es relativamente rápida.

Por lo general, se reconoce que ciertas bacterias pueden acelerar la velocidad con la cual ocurren algunas de las reacciones anteriormente indicadas, incrementando con ello la velocidad de generación de ácido. La bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* es capaz de oxidar compuestos de azufre reducidos, así como oxidar el hierro ferroso en férrico  $\text{Fe}^{+3}$ . Otras bacterias conocidas como participantes o acelerantes de la oxidación de los minerales sulfurosos son: *Thiobacillus thiooxidans* y *Sulfolobus*. La velocidad con la cual ocurre la oxidación bacteriana depende de los siguientes parámetros:

- pH
- temperatura
- disponibilidad de oxígeno
- nutrientes (Nitrógeno, Fósforo)
- disponibilidad de dióxido de carbono (fuente de carbono para la reproducción de las células)
- área superficial del mineral sulfuroso expuesto

En general, las velocidades de oxidación se aceleran con un incremento de temperatura. Como regla empírica, las velocidades de reacción pueden duplicarse por cada 10°C de aumento de temperatura. El proceso de oxidación del sulfuro es exotérmico, genera calor y aumenta la temperatura en el sitio de la reacción. Se han registrado temperaturas superiores a los 50°C en pilas de desmonte en oxidación, ubicadas en regiones cuya temperatura de aire ambiental es menor a 5°C.

Por tanto, la oxidación continua puede crear condiciones ideales para el crecimiento de las bacterias oxidantes. La producción de  $\text{H}^+$  y la consiguiente disminución del pH, hasta un nivel adecuado para las bacterias que oxidan el sulfato y el hierro, la producción de hierro férrico y el aumento de temperatura debido al proceso de oxidación exotérmico, dan por resultado unas condiciones idealmente adecuadas para estas bacterias. Una vez establecidas, las velocidades de oxidación bacteriamente catalizadas son lo suficientemente altas como para mantener condiciones de temperatura elevada y pH bajo. A temperaturas bajas, la velocidad de oxidación, tanto biológica como química, es mucho más reducida de lo que podrían ser a temperaturas ambientales. Las velocidades de reacción, medidas en pruebas cinéticas de laboratorio, deberán reajustarse de acuerdo a estos hechos. Por debajo de los 4°C, las velocidades de oxidación se consideran insignificantes.

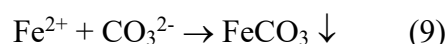
Después de la oxidación de un mineral sulfuroso, los productos ácidos resultantes pueden ser:

- inmediatamente arrastrados por la infiltración de agua;
- extraídos de la solución, como resultado de la reacción con un mineral que consuma ácido.

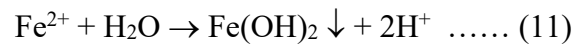
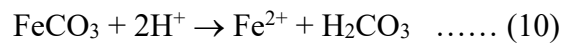
Existe una serie de minerales que pueden consumir acidez y neutralizar el drenaje ácido (ver Tabla 1). Entre los minerales que consumen ácido se encuentran:

- carbonatos (calcita)
- hidróxidos (limonita)
- silicatos (clorita)
- arcillas

El mineral más común que consume ácido es la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), que consume acidez a través de la formación de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) o ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). La liberación de bicarbonato y carbonato a través de la disolución de la calcita puede resultar en la formación de minerales carbonatados secundarios, siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), mediante:



Sin embargo, no todos los carbonatos se comportan como neutralizantes:



La mayoría de rocas contendrán tanto minerales sulfurosos como minerales consumidores de ácido. La relativa cantidad y la reactividad de los dos tipos determinarán si la roca producirá finalmente condiciones ácidas en el agua que pasa sobre y a través de ella.

**Tabla 1.- Reactividad al ácido de los minerales.**

Reactividad relativa de los minerales	Mineral neutralizante	Grado de reacción de acuerdo al método usado para el PN
Más reactivos Menos reactivos	Carbonatos Feldespato de Ca, Olivino Pyroxenos, Amphiboles Sorosilicatos, Phillosilicatos Plagioclasa feldespato Feldespato de K Quarzo	Carbonatos Sobek modificado Sobek

Lawrence & Wang, 1997

### Prueba estática de predicción de drenaje ácido

El test ABA (Acid-Base Accounting), sigue siendo uno de los ensayos geoquímicos más utilizados como elemento predictor del potencial de generación de drenaje ácido de roca (DAM).

El objetivo de la prueba estática ABA es caracterizar el potencial de generación de ácido de una muestra. Es el primer paso en todo programa de pruebas para determinar el potencial DAM. Estas pruebas se conducen de manera simple, rápida y con costos relativamente bajos.

Muchas de estas pruebas pueden utilizarse para caracterizar el material y, a partir de ello, para seleccionar muestras que servirán para pruebas (cinéticas) posteriores.

Una prueba estática define el balance entre los minerales potencialmente generadores de ácido y aquellos potencialmente consumidores de ácido en una muestra. Los minerales que producen ácido son, por lo general, minerales sulfurosos reactivos.

Los minerales que consumen ácido son principalmente carbonatos, si bien los hidróxidos, silicatos y arcillas también pueden proporcionar potencial de neutralización. En teoría, una muestra será generadora neta de ácido sólo si su potencial para la generación de ácido excede a su potencial de neutralización.

### Azufre (PA)

El contenido de azufre como sulfuro (azufre total menos azufre sulfato) de la muestra determina la dimensión del potencial de acidez total. Usualmente, se expresa como el PA o potencial de acidez y se puede calcular por:

$$\text{PA} = \% \text{ de azufre} \times 31.25$$

El factor 31,25 se basa en la acidez generada, según se derivó por estequiometría química, para la oxidación completa de la pirita y la subsiguiente hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  generado. Por tanto, este resultado se expresa en términos de Kg. de  $\text{CaCO}_3$  por tonelada de muestra.

## Potencial de Neutralización (PN)

Existen numerosas formas de determinar el potencial de neutralización de una muestra, sin embargo, todas las metodologías tienen en común las siguientes etapas:

- La reacción de la muestra con una cantidad conocida de ácido.
- La determinación, mediante titulación, de la cantidad de ácido consumido por la muestra
- La conversión de las cantidades determinadas a un "Potencial de neutralización" expresado en g/Kg ó Kg/Ton ó Ton/1000 Ton de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ )

Cabe señalar que esto último es solo una convención ya que muestras sin contenido de carbonatos pueden arrojar valores de potencial de neutralización expresados en términos de  $\text{CaCO}_3$ .

El potencial de neutralización se determina utilizando un procedimiento de titulación básico en una muestra previamente acidificada. En primer lugar, se realiza una "prueba rápida" para estimar la cantidad y la fuerza del ácido necesario para reaccionar con todos los materiales consumidores de ácido presentes en la muestra. En el procedimiento EPA (Sobek et al, 1978), se trata la muestra con un excedente de ácido clorhídrico estandarizado, luego se la calienta para asegurar la reacción completa. Se ha sugerido una modificación del procedimiento, en la cual la muestra no se calienta, sino que se agita por 24 horas. Después de que se haya completado la acidificación, se titula el ácido que no ha sido consumido con una base estandarizada a un pH 8.3, luego se calcula el equivalente de carbonato de calcio del ácido consumido. Un procedimiento alternativo, la Prueba Inicial de Investigación British Columbia, es la titulación directa de ácido sulfúrico de la muestra, desde un pH natural hasta un punto de viraje de pH 3,5.

Se han desarrollado muchos procedimientos de pruebas estáticas para determinar las proporciones de los minerales generadores de ácido y de aquéllos neutralizadores (ver Tabla 2).

Tabla 2.- Condiciones para la determinación del potencial de neutralización (PN) de diversos métodos.

Procedimiento	Ácido	Cantidad de ácido	Punto final de la adición de ácido	Duración del ensayo	Temperatura del ensayo	Minerales disueltos
Lapakko	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Hasta alcanzar pH=6,0	6,0	Sobre 1 semana	Ambiente	Carbonatos de Ca y Mg
BCRI	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Hasta alcanzar pH=3,5	3,5	16-24	Ambiente	Carbonatos de Ca y Mg Posiblemente clorita y limonita
Sobek modificado (Lawrence)	HCl	Determinado por Fizz Test	2,0 – 2,5	24 h	Ambiente	Carbonatos de Ca y Mg Parcialmente Carbonatos de Fe, biotita, clorita y anfíbola Olivino (Forsterita-falalita)
Sobek	HCl	Determinado por Fizz Test	0,8 – 2,5	Hasta que la liberación de gas cese (incluida titulación hasta 3 h)	Elevada (hasta 90°C)	Carbonatos minerales Feldespato de Ca, piroxeno, olivino Algunos feldespatos (anortoclasa>ortoclasa>albita) Minerales ferromagnesianos – Pyroxeno Hornblenda, augita y biotita
Sobek con corrección para siderita	Procedimiento idéntico a Sobek, pero considera adición de peróxido para la siderita					Carbonatos de Ca y Mg Carbonatos de Fe y Mn
Valor neto de carbonato	Este método usa análisis de combustión - IR					Calcita, dolomita, ankerita, siderita
Carbono inorgánico - Carbonatos	Este método utiliza analizadores elementales similares al horno Leco					Carbonatos minerales

Chris Mills, Infomine

Cristian Borie Guzmán (Responsable AGQ Mining & Bioenergy Chile)

Los procedimientos a los que se hace referencia en este documento son:

- Prueba de Balance Acido-Base (método Sobek o EPA)
- Prueba Modificada de Balance Acido-Base

Algunas otras pruebas, usadas en el pasado o que actualmente se encuentran en desarrollo, son:

- Prueba Inicial de Investigación British Columbia
- Método Modificado de Oxidación con Peróxido de Hidrógeno
- Prueba de Generación Neta de Acido

El procedimiento para pruebas estáticas más comúnmente usado es el de ácido-base (Sobek), o el procedimiento modificado para prueba de balance ácido-base (ABA). Cada uno de ellos determina los minerales potencialmente generadores de ácido (expresados como potencial de acidez máxima, PA) y los minerales potencialmente consumidores de ácido (expresados como potencial de neutralización PN).

El potencial de neutralización (PN) se mide por titulación de la muestra y se calcula a partir de la masa de la muestra y el volumen y normalidad del ácido y la base añadidos. El PN se expresa en términos del equivalente en kg de CaCO<sub>3</sub> por tonelada de muestra.

El potencial de neutralización neta (PNN) de una muestra está dado por:

$$PNN = PN - PA$$

**Table 3.- Classification criteria NNP**

DAM Potential	Initial classification criterion
Potentially acid generator	NPP < 20
uncertain potential	- 20 < NPP < 20
No potential to generate acidity	NNP > 20

Además, la proporción entre las especies que consumen ácido y aquéllas que lo generan se calcula por PN/PA (Tabla 6).

Los resultados de cada prueba de balance ácido-base deberán incluir:

- descripción de la muestra
- análisis de azufre - incluyendo el de especies de sulfuros, si se llevó a cabo
- pH en pasta
- cálculo de PN, PA y PNN
- proporción de PN/PA

La evaluación del contenido de azufre como sulfuro (%S) y la prueba ABA en cada muestra de desmonte nos permite determinar el potencial de acidez (PA) y el potencial de neutralización (PN), y luego el potencial neto de neutralización (PN-PA).

**Table 4.- Neutralization potential ratio NP/PA (from Price, 1997)**

DAM Potential	Initial classification criterion	Comments
Likely	NP/PA < 1	Likely ARD generating unless sulfide minerals are non-reactive
Possibly	1 < NP/PA < 2	Possibly ARD generating if NP is insufficiently reactive or is depleted at a faster rate than sulfides
Low	2 < NP/PA < 4	Not potentially ARD generating unless significant preferential exposure of sulfides along fracture planes, or extremely reactive sulfides in combination with insufficiently reactive NP
None	NP/PA > 4	No further ARD testing required unless materials are to be used as a source of alkalinity

### III Parte experimental:

#### Muestras

- relave, mineral o desmonte

#### Reactivos

- NaOH, HCl

#### Equipos:

- Agitadores magnéticos
- Balanza analítica de 4 decimales
- Espectrofotómetro Hach
- pHmetro

#### Materiales:

- Probetas graduadas de 50 y 100 ml
- Vasos de 250 ml
- Magnetos
- Fiolas de 250 ml
- Pizetas
- Galoneras para desechos

### IV Metodología

#### a) Fizz Test

1. Place 2-3 g of sample onto a watch glass or piece of aluminum foil
2. Add 3-4 drops of 25% HCl
3. Observe degree of fizz, and classify as none, slight, moderate or strong fizz.

#### b) Determination of Neutralization Potential (PN)

1. Weight approximately 2,0 g of pulverized sample into 250 ml conical flask and add approximately 90 ml of distilled water.
2. At the beginning of the test (time -0h) add a volume of certified or standardized 1,0 N HCl according to the fizz rating as follows:

Fizz rating	Volume of 1,0 N HCl (ml)	
	At time – 0h	At time = 2h
None	1,0	1,0
Slight	2,0	1,0
Moderate	2,0	2,0
Strong	3,0	2,0

3. Place the flask on a shaking apparatus such a reciprocating shaker, maintained at room temperature. After approximately 2 hours, add the second acid quantity as indicated in the above table.
4. After approximately 22 hours, check the pH of the pulp. If it is greater than 2,5 add measured volume of 1,0 N HCl to bring the pH into the range 2,0 to 2,5. if pH is less than 2,0 too much acid was added in steps 2 and 3. in this case repeat the test adding a reduced volume of HCl.
5. After 24 hours terminate the test and add distilled water to the flask to bring volume to approximately 125 ml- Measure and record the pH, making sure it is in the required range of 2,0 to 2,5.
6. Titrate the contents of the flask to a pH of 8,3 using certified or standardized 0,5 N or 0,1 N NaOH. Record volume added.
7. calculate the NP of the sample as follows:

$$\text{Modified PN (Kg CaCO}_3\text{/t)} = \frac{[(N \times \text{vol (ml) of HCl}) - (N \times \text{vol (ml) of NaOH})] * 50}{\text{Wight of sample (g)}}$$

### c) Determination of sulfur (PA)

1. Analyze the sample for total sulfur sulfide containing using a Hach spectrophotometer. Acid digestion with barium sulfate precipitation is required.
2. Calculate the PA of the sample as follows:

$$\text{PA (Kg CaCO}_3\text{/t)} = \% \text{ sulfur} \times 31.25$$

A better approach is to calculate the acid potential on the basis of the sulfide-sulfur content. Sulfide-sulfur is typically determinate as the difference between total sulfur and sulfate-sulfur, although analysis of other sulfur species such as elemental sulfur and barite-sulfur is sometimes justified. Caution should be exercised for certain samples in interpreting sulfate-sulfur analyses as this form can be either inert (e.g. gypsum) or essentially stored products of acid drainage that could become mobilized if conditions within a waste change.

3. Analyze for total sulfur above
4. Analyze for sulfate-sulfur using a non-oxidative hydrochloric digestion/barium sulfate precipitation
5. Calculate the sulfide-sulfur as follows:  

$$\text{Sulfide sulfur (S)} = \text{Total sulfur (ST)} - \text{Sulfate sulfur (SSO}_4\text{)}$$
6. calculate the PA of the sample as follows:

$$\text{PA (Kg CaCO}_3\text{/t)} = \% \text{ sulfur} \times 31.25$$

## IV Referencias

1. Chris Mills (2015) Acid base accounting (ABA) Test procedures, Infomine.
2. Lytman S. Jordán G., Luis Espinoza E. & Liz Espinoza M. (2006) Evaluación Geológica – Geoquímica de los Botaderos para El Plan de Cierre de Tintaya, XSTRATA-COPPER.
3. Lawrence R.W. y Wang Y (1997). “Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage” Fourth International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, Canada.
4. Method EPA 9038 Sulfate (Turbidimetric). US Environmental Protection Agency. USA. SW-846 on line.
5. Prediction Test Procedure Manual (CANMETMEND, 1990).
6. Draft Technical Guide, (B.C. AMD Task Force, 1989)
7. Method EPA 600/2.78-054 (1978) Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils.

## Laboratorio No. 3 – Determinación de acidez y neutralización de un efluente ácido de mina

### I Objetivos

Determinar la acidez y remover los metales pesados de un efluente minero.

### II Introducción

Los efluentes mineros, generados en actividades mineras (carbón y sulfuros metálicos), especialmente el drenaje ácido de minas (DAM), causan grandes problemas ambientales debido al su alto potencial de contaminación de los recursos hídricos superficiales o subterráneos. Estas aguas ácidas de minas son caracterizadas por sus bajos valores de pH, su acidez y elevadas concentraciones de iones inorgánicos tóxicos.

La acidez de una muestra de agua es por definición, su capacidad para reaccionar con una base fuerte hasta un determinado valor de pH. En cuerpos de agua naturales, la acidez es causada por el CO<sub>2</sub>, por ácidos minerales del tipo H<sub>2</sub>S, ácidos fuertes, (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) o por la presencia de sales fuertes provenientes de bases débiles (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, etc). La acidez se expresa como la cantidad equivalente de carbonato de calcio para neutralizar dicha acidez.

La forma más frecuente de medir la acidez es mediante una titulación con base fuerte (NaOH, 0,02 N), utilizando como indicadores el naranja de metilo, el azul de bromofenol o la fenolftaleína. Cada indicador tiene un rango de viraje de color en función del pH (Figura 1).

- Naranja de metilo: de naranja a amarillo cuando el pH pasa de 3,1 a 4,4
- Azul de bromofenol para determinar acidez mineral: de amarillo a violeta cuando el pH pasa de 3,0 a 4,6
- Fenolftaleína para determinar acidez carbonácea: de transparente a fucsia cuando el pH pasa de 8,0 a 9,0



Fig. 1.- Color de viraje de indicadores en función del pH a) naranja de metilo b) azul de bromofenol y c) fenolftaleína.

La medición de la acidez tiene por objeto cuantificar las sustancias ácidas presentes en un determinado cuerpo de aguas. Este dato es importante debido a que las sustancias ácidas presentes en el agua, incrementan su corrosividad e interfieren en la capacidad de reacción de muchas sustancias y procesos al interior de los sistemas acuosos. Así, la cuantificación de las sustancias ácidas permite su posterior neutralización y la adecuación del agua para una determinada aplicación.

Existen diferentes alternativas para la eliminación de iones metálicos (Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, etc..) y iones sulfatos de los efluentes ácidos. La eliminación de los iones sulfato es uno de los

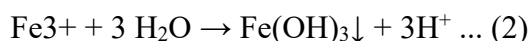
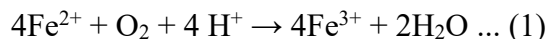
procesos más difíciles y costosos. Por otro lado, dentro de las principales tecnologías de neutralización de la acidez y remoción de los metales pesados se tienen:

1. Precipitación con lechada de cal
2. Adsorción con carbón.
3. Intercambio iónico
4. Osmosis reversible
5. Electrodiálisis.
6. Ozonización.
7. Ingeniería de pantanos (Wetlands).

La adsorción con carbón, intercambio iónico y ósmosis inversa son tecnologías más costosas y generan otros efluentes que requieren ser tratados posteriormente. La electrodiálisis y la ozonización son métodos relativamente nuevos que están siendo probados y que aparentemente resultarán costosos. La tecnología de ingeniería de pantanos consiste en almacenar grandes cantidades de lodos, pero, es sensible a las altas concentraciones de metales pesados.

La precipitación de metales pesados es por lo general una tecnología bastante conocida y es la menos costosa, dependiendo del agente precipitador.

Debido a la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  en los efluentes mineros, la reacción de formación del ion férrico según la reacción (1) y por lo tanto del compuesto coloidal hidróxido férrico,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , según la reacción (2) es inevitable:



En general se puede mencionar que el proceso de neutralización incluye varias etapas que incluyen:

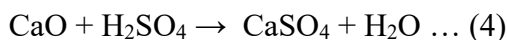
- precipitación o coprecipitación en diferentes condiciones de reactivos y pH.
- remoción de sólidos y precipitados coloidales usando técnicas de filtración, centrifugación y sedimentación.

Las principales reacciones químicas del proceso de precipitación se presentan en las siguientes ecuaciones químicas:

a) Neutralización con caliza



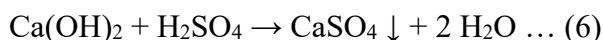
b) Neutralización con cal



c) Neutralización con carbonato de sodio



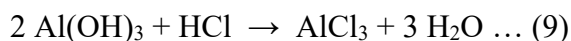
d) Neutralización con hidróxido de calcio



e) Neutralización con soda cáustica



f) Neutralización con hidróxido de aluminio



## **Métodos de precipitación con Cal**

Esta técnica se aplica especialmente para soluciones para soluciones de agua de mina ácidas usándose como neutralizante, primero, caliza si el agua es muy ácida y luego lechada de cal. Esta tecnología garantiza precipitar en forma de hidróxidos a los elementos zinc, plomo, fierro, cobre, manganeso, níquel, entre otros. Con pequeñas modificaciones precipita sostenidamente elementos altamente perjudiciales como cromo, cadmio, selenio, y las que se exigen para el agua potable, aunque este no es el caso para la mayor parte de los problemas minero-metalúrgicos.

El costo efectivo de este tratamiento varia de US\$0.50/m siendo el precio de la cal el determinante en el costo total, pues es un reactivo realmente costoso.

Un factor importante es el porcentaje de sólidos con que sedimentan los lodos en el proceso de neutralización y ello depende del tipo de sulfato de calcio formado con una o más moléculas de agua lo cual dependerá de los parámetros del procesos y de la concentración de los iones sulfato presentes en el efluente tratado; estos precipitaran como compuestos tipo “gypsum”.

Para el proceso de neutralización de efluentes líquidos ácidos utilizando lechada de cal, existen tres métodos:

a) El primero es conocido como el proceso de neutralización simple. El cual es el tratamiento en la forma más simple de neutralización con lechada de cal (adición de cal, agitación y sedimentación dentro de una poza de relaves). Se caracteriza principalmente por:

- Mínima inversión
- Bajo costo de operación.
- Produce lodos sedimentados con 2,4 a 50% de sólidos, ocupando grandes volúmenes en la poza de decantación.
- La estabilidad de los lodos decantados es cuestionable a largo plazo.

b) El segundo método conocido como el proceso de los lodos de baja densidad (low density sludge, LDS), utiliza en el proceso de neutralización, además de cal y agitación, la inyección de aire para la oxidación del hierro ferroso a hierro y los lodos son sedimentados en un clarificador. Se distingue por:

- Una moderada inversión
- Costo de operación también moderados
- Produce lodos sedimentarios con 5-10% de sólidos
- Genera buena calidad de agua
- Los lodos generados tienen una buena estabilidad química y física.

c) El tercer método es llamado de lodos de alta densidad (high density sludge, HDS) el cual se caracteriza por el uso durante la neutralización de cal para la oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  y la recirculación parcial de los lodos sedimentados en un clarificador en la etapa de neutralización. Se caracteriza por:

- Más bajos costos de operación en el largo plazo
- El volumen que ocupan los sólidos decantados es alrededor del 1% al 5% del volumen que ocupan los otros dos métodos
- Se genera una mejor calidad de agua

- Los lodos producidos son superiores en cuanto a la estabilidad química y física llegando a tener entre 25-30% de sólidos en clarificados y aproximadamente el 50% en la poza de almacenamiento.

Con algunas modificaciones con el método de los lodos de alta densidad se logra la remoción del As y otros elementos pesados como adicionando sales ferrosas y cal precipita el As como hidróxido arseno-ferroso del tipo espinela logrando alcanzar los estándares de agua potable.

### III Parte experimental:

#### Muestras

- Efluente de drenaje ácido de mina

#### Reactivos

- NaOH (0,1N, 0,5 N)
- Lechada de cal (%6)
- Fenolftaleína

#### Equipos:

- Agitadores magnéticos
- pHmetro
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica (ASS)

#### Materiales:

- Papel filtro
- Erlenmeyes de 250 ml
- Probetas de 50 y 100 ml
- Vasos de 100 ml y 250 ml
- Bureta de 25 ml
- Envases portamuestra con tapa
- Embudos
- Pizetas
- Varillas de vidrio
- Jeringas de plástico
- 02 galoneras para desechos

### IV Metodología

- En un erlenmeyer de 250 ml filtre 100 ml del efluente ácido.
- Tome 20 ml de la muestra filtrada y colóquela en un porta-muestra. No olvide colocar una identificación al frasco portamuestra.
- Esta parte de la muestra filtrada será enviada al Laboratorio de Análisis Químico de Minerales para determinar las concentraciones iniciales de Cu, Fe, Zn y Pb por Absorción Atómica.

#### a) Determinación de acidez

- Tome 10 ml de la solución filtrada y viértala a un erlenmeyer de 250 ml, agregue 2 gotas de indicador (fenolftaleína) y 50 ml de agua destilada.
- Titule la muestra preparada anteriormente con una solución de hidróxido de sodio 0,5 N hasta el viraje del indicador (de incoloro a fucsia), registre el volumen empleado en la titulación (acidez total).
- Repita el procedimiento de titulación con NaOH.
- Calcule la acidez total, como  $\text{CaCO}_3$  en mg /L, mediante la siguiente fórmula:

donde:

- V es el volumen de la muestra en mL
- A es el volumen en ml de NaOH utilizado
- B es la molaridad de la disolución de NaOH;
- 50 es el factor para convertir eq/L a mg CaCO<sub>3</sub>/L, y
- 1000 es el factor para convertir mL a L.

#### **b) Neutralización con Cal**

- Tome 50 ml de solución filtrada y colóquela en un vaso de 250 ml.
- Proceda a neutralizar la muestra con lechada de cal (%6)
- Con ayuda de un pHmetro verifique que el pH aumente. Tenga cuidado cada vez que agrega el agente neutralizante.
- Una vez que haya llegado a un pH = 7 (aproximadamente) detenga la neutralización y proceda a filtrar los sólidos formados.
- Tome aproximadamente 20 ml de la solución filtrada y colóquelas en un porta-muestra. No olvide colocar una identificación correspondiente en el portamuestra. La muestra debe ser enviada al Laboratorio de Análisis Químico de Minerales para medir por AA: Cu, Fe, Zn y Pb.
- Con los resultados obtenidos determine la cantidad de Cal utilizado para remover los metales estudiados.
- Compare los resultados obtenidos en función del costo de la Cal y en función del % de metales removidos.
- En base a sus resultados obtenidos determine la cantidad de Cal necesaria para remover los metales pesados contenidos en un año de producción de aguas acidas del Tunel Kingsmill cuyo caudal anual promedio es de 1100 L/s y con las siguientes concentraciones: [Cu] = 4,51 ppm; [Fe] = 24,5 ppm; [Zn] = 41,1 ppm y [Pb] = 0,0081 ppm;

#### **c) Neutralización con NaOH**

- Tome 50 ml de solución filtrada y colóquela en un vaso de 250 ml
- Proceda a neutralizarla con NaOH 0,1 M
- Con ayuda de un pHmetro verifique que el pH aumente. Tenga cuidado cada vez que agrega el agente neutralizante.
- Una vez que haya llegado a un pH = 7 (aproximadamente) detenga la neutralización y proceda a filtrar los sólidos formados.
- Tome aproximadamente 20 ml de la solución filtrada y colóquelas en un porta-muestra. No olvide colocar una identificación correspondiente en el portamuestra. La muestra debe ser enviada al Laboratorio de Análisis Químico de Minerales para medir por AA: Cu, Fe, Zn y Pb.
- Con los resultados obtenidos determine la cantidad de NaOH utilizado para remover los metales estudiados.

- Compare los resultados obtenidos en función del costo del NaOH y en función del % de metales removidos.
- En base a sus resultados obtenidos determine la cantidad de NaOH necesaria para remover los metales pesados contenidos en un año de producción de aguas acidas del Tunel Kingsmill cuyo caudal anual promedio es de 1100 L/s y con las siguientes concentraciones: [Cu] = 4,51 ppm; [Fe] = 24,5 ppm; [Zn] = 41,1 ppm y [Pb] = 0,0081 ppm;

#### IV Referencias

1. Method 2310 - "Acidity", "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, Washington, DC 20005, 19th Edition, 1995, pp. 23-25.
2. Method 305.2, "Acidity", Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Waste, Environmental Protection Agency, U.S.A., 1983.
3. Method 01-1001, "Method for The Analysis of Acidity and Alkalinity in Precipitation, Surface and Ground waters by Electrometric Titration", National Laboratory for Environmental Testing, "Manual of Analytical Methods", Canadá Centre for Inland Waters, Canadá Ontario, 1994, pp. 1-20.

MGC/JNM

San Miguel, abril de 2016

# Laboratorio No. 2 – Determinación de parámetros físico-químicos de un efluente líquido minero

## I. Objetivos

Caracterizar un efluente minero mediante la medición de ciertos parámetros físico-químicos y evaluar si el efluente cumple la normativa minero ambiental actual.

Los estudiantes deben conocer que el sector minero debe cumplir con los límites máximos permisibles (LMP-RM 011-96-EM-VMM) de los efluentes de sus operaciones, así como los estándares de calidad ambiental para el agua (ECA- D.S. N° 002-2008- MINAM) de los cuerpos de agua y/o receptores superficial y subterráneo, incluidos en su área de influencia ambiental.

## II. Introducción

Los cuerpos de agua (ríos, lagos, lagunas, acuíferos, etc.) que se constituyen como suministros naturales de agua no son puros, presentan metales y sólidos disueltos. La clasificación de los contaminantes del agua contempla las características de las sustancias o parámetros más comunes agrupados en tres bloques según sean físicos, químicos y biológicos.

El agua es un disolvente universal porque tiene capacidad para disolver lentamente casi cualquier cosa con la que llegue a estar en contacto. Desde que la lluvia cae a través de la atmósfera, discurre sobre la superficie terrestre o se infiltra en ella, por lo tanto el agua está constantemente disolviendo materia. El agua reacciona con los minerales del suelo y de las rocas.

Para determinar si un cuerpo de agua cumple o no con los LMP es necesario determinar algunos parámetros físico-químicos importantes como: temperatura, pH, conductividad, oxígeno disuelto, demanda bioquímica de oxígeno, turbidez, etc.

### Conductividad

La conductividad se define como la capacidad de una sustancia de conducir la corriente eléctrica y es lo contrario de la resistencia. La unidad de medición utilizada comúnmente es el Siemens/cm (S/cm), con una magnitud de  $10^{-6}$ , es decir micro Siemens/cm ( $\mu\text{S/cm}$ ), o en  $10^{-3}$ , es decir, mili Siemens (mS/cm).

Tabla 1. Valores de conductividad de acuerdo al tipo de agua

Tipo de agua	Medida $\mu\text{S/cm}$
Agua pura	0.055
Agua destilada	0.5
Agua de montaña	1.0
Agua para uso doméstico	500 - 800
Máx. para agua potable	10055
Agua de mar	52

En el caso de medidas en soluciones acuosas, el valor de la conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos, por lo tanto, cuanto mayor sea dicha concentración, mayor será la conductividad. Además de los normales conductímetro, existen instrumentos que convierten automáticamente el valor de conductividad en ppm, ofreciendo directamente las medidas de la concentración de sólidos disueltos.

La conductividad de una solución se determina por un movimiento molecular. La temperatura influye en dicho movimiento, por lo que es necesario tomarla en cuenta cuando se realizan mediciones de precisión. Generalmente, para realizar mediciones comparativas, la temperatura de referencia es de 20 °C ó 25 °C.

### **Temperatura:**

Es una medida de que tan fría o caliente está el agua. Este indicador es importante porque afecta la cantidad de oxígeno disuelto, la fotosíntesis y la disponibilidad de alimentos. Las aguas que son muy calientes o muy frías pueden tener efectos severos en los peces y resto de la vida acuática.

### **pH :**

La calidad del agua y el pH son a menudo mencionados en la misma frase. El pH es un factor muy importante, porque determinados procesos químicos solamente pueden tener lugar a un determinado pH. Por ejemplo, las reacciones del cloro solo tienen lugar cuando el pH tiene un valor de entre 6,5 y 8. El pH es un indicador de la acidez de una sustancia (ver figura 1). Está determinado por el número de iones hidronio ( $H^+$ ) en una sustancia. La acidez es una de las propiedades más importantes del agua. El pH sirve como un indicador que compara algunos de los iones más solubles en agua.

El pH es un factor logarítmico; cuando una solución se vuelve diez veces más ácida, el pH disminuirá en una unidad. Cuando una solución se vuelve cien veces más ácida, el pH disminuirá en dos unidades.

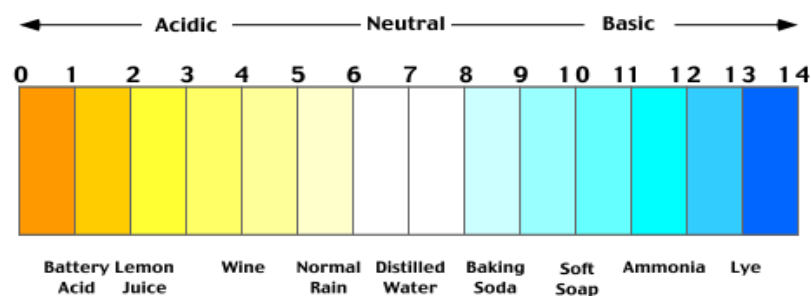


Fig. 1 – Rango de pH de algunas sustancias conocidas.

### **Oxígeno Disuelto (OD)**

El oxígeno disuelto (OD) mide la cantidad de moléculas de oxígeno que hay en el agua. El oxígeno disuelto en el agua proviene del oxígeno en el aire que se ha disuelto en el agua, por lo que están muy influidos por las turbulencias del río (que aumentan el OD) o ríos sin velocidad (en los que baja el OD). El oxígeno es importante para los peces y toda vida acuática (así como para las personas), las lecturas mayores de OD soportan más diversidad de especies y un ecosistema más saludable. Un nivel bajo de OD puede debilitar o matar a los peces u otra vida acuática.

Al aumentar la temperatura, disminuye la cantidad de oxígeno disuelto en el agua. Cuando el agua contiene todo el oxígeno disuelto a una temperatura dada, se dice que está 100 por cien saturada de oxígeno. El agua puede estar sobresaturada de oxígeno bajo ciertas condiciones ("rápidos de agua blanca", o cuando las algas crecen y producen oxígeno más rápidamente del que puede ser usado o liberado a la atmósfera).

Generalmente, un nivel más alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Si los niveles de oxígeno disuelto son demasiado bajos, algunos peces y otros organismos no pueden sobrevivir. Los niveles de oxígeno disuelto típicamente pueden variar de 7 y 12 ppm. A veces se expresan en términos de Porcentaje de Saturación.

La tabla siguiente muestra la concentración de oxígeno disuelto equivalente a un grado de saturación del 100 por cien para la temperatura anotada (y la presión barométrica normal).

Tabla 2. - Concentración de oxígeno (solo para agua dulce)

temperatura (°C)	OD (mg/l)	temperatura (°C)	OD (mg/l)
0	14.6	16	9.9
1	14.2	17	9.7
2	13.8	18	9.6
3	13.5	19	9.3
4	13.1	20	9.1
5	12.8	21	8.9
6	12.5	22	8.7
7	12.1	23	8.6
8	11.8	24	8.4
9	11.6	25	8.3
10	11.3	26	8.1
11	11.0	27	8.0
12	10.8	28	7.8
13	10.5	29	7.7
14	10.3	30	7.6
15	10.1	31	7.5

### **Demanda bioquímica de oxígeno (BOD)**

La demanda bioquímica de oxígeno (BOD) es un parámetro que mide la cantidad de oxígeno consumido al degradar la materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, disuelta o en suspensión. Se utiliza para medir el grado de contaminación; normalmente se mide transcurridos cinco días de reacción (BOD<sub>5</sub>) y se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mg O<sub>2</sub>/l).

### **Turbidez:**

La turbidez es la dificultad del agua para transmitir la luz debido a materiales insolubles en suspensión, coloidales o muy finos e incluso microorganismos, que se presentan principalmente en aguas superficiales. Por lo tanto, la turbidez en el agua puede ser causada por la presencia de partículas suspendidas y disueltas de gases, líquidos y sólidos tanto orgánicos como inorgánicos, con un ámbito de tamaños desde el coloidal hasta partículas macroscópicas, dependiendo del grado de turbulencia. En lagos la turbidez es debida a dispersiones extremadamente finas y coloidales, en los ríos, es debido a dispersiones normales.

La transparencia de una masa natural de agua es un factor decisivo para la calidad y productividad de los ecosistemas que contienen, ya que las aguas turbias impiden la penetración de la luz, y con ello disminuye la incorporación de oxígeno disuelto por la fotosíntesis que realizan los productores primarios. La eliminación de la turbidez, se lleva a cabo mediante procesos de coagulación, asentamiento y filtración. La medición de la turbiedad, en una manera rápida que nos sirve para saber cuándo, cómo y hasta qué punto debemos tratar el agua para que cumpla con la especificación requerida.

La turbidez es de importante consideración en las aguas para abastecimiento público por tres razones:

- Estética: Cualquier turbiedad en el agua para beber, produce en el consumidor un rechazo inmediato y pocos deseos de ingerirla y utilizarla en sus alimentos.
- Filtrabilidad: La filtración del agua se vuelve más difícil y aumenta su costo al aumentar la turbiedad.
- Desinfección: Un valor alto de la turbidez, es una indicación de la probable presencia de materia orgánica y microorganismos que van a aumentar la cantidad de cloro u ozono que se utilizan para la desinfección de las aguas para abastecimiento de agua potable.

El límite máximo permisible en el agua potable es de 10 NTU (unidades de turbidez nefelométricas).

Los instrumentos actual y comúnmente utilizados son los turbidímetros ó nefelómetros, que emplean un método cuantitativo (ver figura 2).

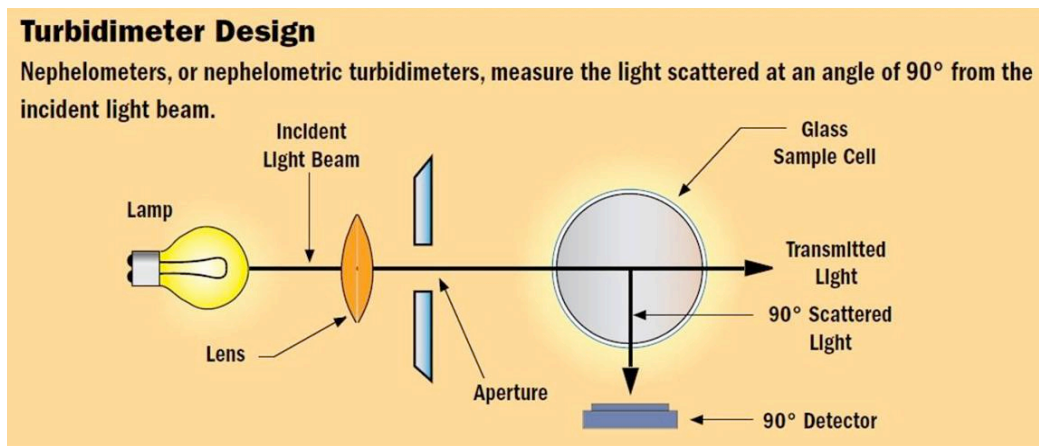


Fig. 2. - Diseño óptico de un turbidímetro o nefelómetro.

## Sólidos

Todos los contaminantes del agua, con excepción de los gases disueltos, contribuyen a la "carga de sólidos". Ellos pueden ser de naturaleza orgánica y/o inorgánica. Proviene de las diferentes actividades domésticas, comerciales e industriales. La definición generalizada de sólidos es la que se refiere a toda materia sólida que permanece como residuo después de una evaporación y secado de una muestra de volumen determinado, a una temperatura de 103°C a 105°C. Los métodos para la determinación de sólidos son empíricos, fáciles de realizar y están diseñados para obtener información sobre los diferentes tipos de sólidos presentes.

- a) Sólidos Disueltos.- son los sólidos disueltos en un volumen de solución determinado. Consisten en la cantidad de residuos sólidos filtrables (sales y residuos orgánicos) a través de una membrana con poros de 2.0  $\mu\text{m}$  (o más pequeños). Los sólidos disueltos pueden afectar adversamente la calidad de un cuerpo de agua o un efluente de varias formas. Aguas para el consumo humano, con un alto contenido de sólidos disueltos, son por lo general de mal agrado para el paladar y pueden inducir una reacción fisiológica adversa en el consumidor. Los análisis de sólidos disueltos son también importantes como indicadores de la efectividad de procesos de tratamiento biológico y físico de aguas usadas.

El origen de los sólidos disueltos puede ser múltiple, orgánico e inorgánico, tanto en aguas superficiales como subterráneas. La concentración de sólidos disueltos es un parámetro sumamente importante en el proceso de tratamiento de los lodos. Los sólidos en suspensión se pueden determinar en línea con los métodos de luz dispersa o absorción. Bajo condiciones normales, la relación con el análisis gravimétrico es muy buena.

La concentración de sólidos disueltos es un parámetro sumamente importante en el proceso de tratamiento de los lodos. Los sólidos en suspensión se pueden determinar en línea con los

métodos de luz dispersa o absorción. Bajo condiciones normales, la relación con el análisis gravimétrico es muy buena.

- b) Sólidos suspendidos.- Constituyen uno de los límites que se fijan a los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales. Los SS se determinan como la cantidad de material retenido después de filtrar un determinado volumen de muestra (50 ml) a través de crisoles "GOOCH" o filtros de fibra de vidrio que utilizan como medio filtrante. En la actualidad se prefiere utilizar filtros de membrana con un tamaño de poro de aproximadamente 1.2 micrómetros ( $1.2 \times 10^{-6}$  metros).
- c) Sólidos Totales.- Son los residuos de material que quedan en un recipiente después de la evaporación de una muestra y su consecutivo secado en estufa a temperatura definida. Los sólidos totales incluyen los sólidos suspendidos, o porción de sólidos totales retenidos por un filtro, y los sólidos disueltos totales, o porción que atraviesa el filtro.
- d) Sólidos Volátiles.- Los sólidos Totales sometidos a combustión a una temperatura de  $600^{\circ}$  C, durante 20 minutos, transforman la materia orgánica a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta pérdida de peso se interpreta en términos de materia orgánica o volátil, los sólidos que no volatilizan se denominan sólidos fijos (SF).
- e) Sólidos Sedimentables (SST).- Los sólidos sedimentables son el grupo de sólidos cuyos tamaños de partícula corresponde a 10 micras o más y que pueden sedimentar.

El esquema mostrado a continuación (Figura 3) nos da una clasificación más clara de los sólidos en cuanto a los tamaños de partículas.

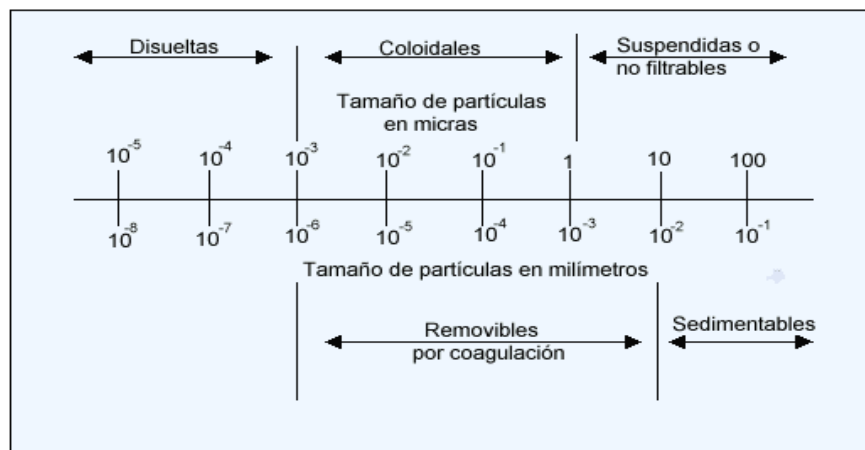


Fig. 3 – Clasificación de rango de tamaño de partículas en agua.

### III. Parte experimental:

#### Equipos:

- balanza analítica de 4 decimales
- conductímetro
- pHmetro
- oxímetro
- turbidímetro
- equipo multiparámetro

#### Materiales:

- 2 erlenmeyers de 250 ml
- 1 Embudo
- Probetas de 25 y 50 ml
- Vasos de precipitado de 50, 100 y 250 ml
- Papel filtro
- Galoneras para desechos
- Pizetas con agua destilada

#### IV. Metodología

Identifique su muestra de efluente a estudiar.

##### a) Parámetros fisicoquímicos

- **SIN AGITAR** tome cuidadosamente la muestra de agua y filtre aproximadamente 200 ml de ella. La solución debe ser recibida en un erlenmeyer de 250 ml.
- Mida con una probeta graduada 50 ml de la solución filtrada para determinar sólidos disueltos (sección c). Esta solución debe ser transferida a un vaso de 100 ml **previamente pesado.**
- Tome aproximadamente 40 ml de solución filtrada y proceda a determinar los parámetros básicos que evidencian la calidad de un efluente: pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto (OD) y demanda bioquímica de oxígeno (BOD).
- Tome 25 ml de la solución filtrada y proceda a determinar la alcalinidad de la muestra.
- **AGITE LA MUESTRA** vigorosamente la muestra y tome aproximadamente 50 ml de la misma en un vaso de 100ml. Con esta porción de muestra proceda a determinar la turbidez.

**NOTA:** tenga cuidado con el porta-muestra del turbidímetro es sumamente frágil.

##### b) Contenido de iones y metales

- Tome 100 ml de la solución filtrada y proceda a determinar el contenido de aluminio, nitrógeno (como amoníaco, nitratos y nitritos), Cromo IV, fosfatos y sulfatos.
- Tome 50 ml de la solución filtrada y viértala en un recipiente de plástico con tapa. Esta muestra será enviada al laboratorio para determinar el contenido de Cu, Fe, Zn y Pb por el método de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

##### c) Sólidos disueltos

- Pese un vaso de 100 ml.
- Agregue los 50 ml de muestra filtrada anteriormente.
- Coloque el vaso con la muestra en una plancha de calentamiento. Proceda a evaporar la muestra a 90°C. Una vez que toda la muestra se haya evaporado retire el vaso y transfíralo a un desecador para enfriarlo. Una vez frío, proceda a pesarlo cuantitativamente.

##### d) Sólidos totales

- Pese un vaso de 100 ml.
- Agite la botella con la muestra y rápidamente, transfiera un volumen de muestra a un vaso de 250 ml.
- Luego agite la solución del vaso con ayuda de una varilla de vidrio y mida 50 ml en probeta graduada; transfiera cuantitativamente este volumen al vaso limpio que usted pesó.

**Nota:** tome en cuenta que usted debe recuperar todos los sólidos que hayan sedimentado en la probeta. Para tal efecto puede utilizar un poco de agua destilada.

- Coloque el vaso con la muestra en una plancha de calentamiento. Proceda a evaporar la muestra a 90°C. Una vez que toda la muestra se haya evaporado retire el vaso y transfíralo a un desecador para enfriarlo. Una vez frío, proceda a pesarlo cuantitativamente.

Tabule sus datos con la siguiente fórmula:  $S = \frac{(A-B)}{V} \cdot 100$

Donde:

S = Sólidos en mg/l

B = Peso del vaso

A = Peso del vaso con el residuo

V = Volumen de muestra

## V. Referencias

1. Determinación de turbidez en agua. Método ASTM D1889-88a. American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994.
2. Determinación de turbidez en agua. Standard methods for the examination of water and waste water, APHA Method 2130 A-B/1995.
3. Medida de la temperature. Standard methods for the examination of water and waste water, APHA. Method 2550/2000.
4. Determinación de la conductividad. Standard methods for the examination of water and waste water, APHA. Method 2510/2000.
5. pH value. Standard methods for the examination of water and waste water oxygen dissolved, APHA. Method 4500/2000.
6. Chemical Oxygen Demand (COD). Standard methods for the examination of water and waste water oxygen, APHA. Method 5220/1997.
7. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 19 edition, New York, 1995. pp 2-53 a 2-58
8. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati, 1983.
9. Sawyer C.; McCarty P. Chemistry for Environmental Engineering. McGraw Hill, New York, 1996

MGC/JNM

San Miguel, abril de 2016

## Laboratorio No.4 – Destrucción de cianuro libre

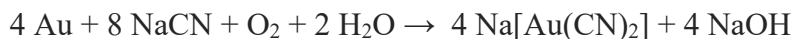
### I Objetivos

- Determinar el contenido de cianuro libre en una muestra de relave.
- Eliminar el cianuro libre con peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio.
- Comparar costos operativos.

### II Introducción

Como una consecuencia natural de sus propiedades químicas el ión cianuro resulta ser de importancia relevante tanto para la industria como para el medio ambiente. En la Industria Minera, el empleo de cianuros reviste particular importancia debido a la capacidad del ión cianuro  $\text{CN}^-$  para formar complejos con metales de transición y con sus vecinos de la Tabla Periódica Zn, Cd y Hg. Veintiocho elementos en diferentes estados de oxidación pueden formar setenta y dos estructuras complejas con el ión cianuro.

Uno de los métodos actualmente más utilizados para la extracción de oro y plata es el de cianuración, que consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro según la siguiente reacción:



El cianuro se encuentra formando diferentes compuestos, cada uno de ellos con diferente estabilidad química y, por lo tanto, diferente toxicidad, diferente método de análisis y diferente método de eliminación.

Para el análisis de cianuro existe una gran variedad de métodos analíticos disponibles, pero estos métodos presentan dificultades a causa de la interferencia de algunos elementos presentes en la solución.

Se conoce como “cianuros” a todos los grupos  $\text{CN}^-$  en compuestos químicos que pueden ser determinados como ión cianuro. Los cianuros son compuestos potencialmente tóxicos, ya que ante un cambio de pH del medio se puede liberar ácido cianhídrico, HCN, compuesto de máxima toxicidad para el ser humano (ver figura 1).

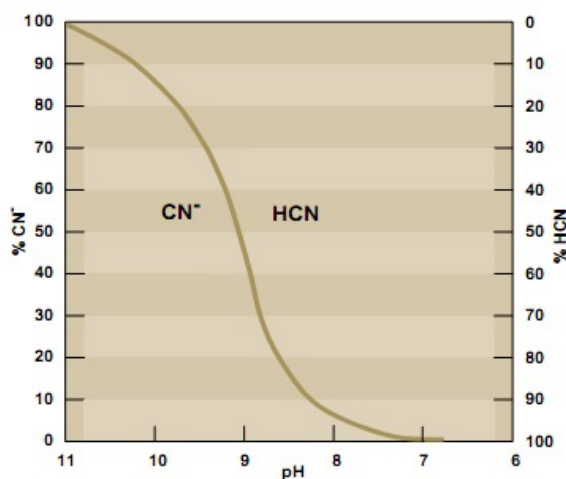
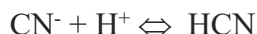


Figura. 1.- Equilibrio de  $\text{CN}^-/\text{HCN}$  en función del pH.

Los principales compuestos relacionados con el cianuro son:

- El cianuro libre ( $CN_L$ ). Comprende el ácido cianhídrico (HCN) y el ión cianuro ( $CN^-$ ) presentes en la solución.
- Los complejos metálicos de cianuro  $[M(CN)_x]^{y-}$ . Son todos aquellos compuestos metal-cianuro solubles que, según su estabilidad, se clasifican en fuertes o estables denominados cianuros  $S_{AD}$  (strong acid disociable) de hierro, oro, cobalto, etc; y débiles de cobre, zinc, plata también conocidos como cianuros  $W_{AD}$  (weak acid disociable), ver figura 2.
- El cianuro total ( $CN_T$ ). Comprende el cianuro presente en la solución, en todas sus formas, incluyendo los cianuros estables (cianuros de hierro), ver figura 1.
- El tiocianato ( $SCN^-$ ). La presencia del tiocianato en las soluciones de cianuración se debe a la reacción del cianuro con átomos de azufre inestable durante la aireación previa o durante la lixiviación. En ciertos casos, el tiocianato es más fácilmente oxidable que el cianuro.
- El cianato ( $CNO^-$ ). Especie química, derivada de la oxidación química o natural del cianuro.

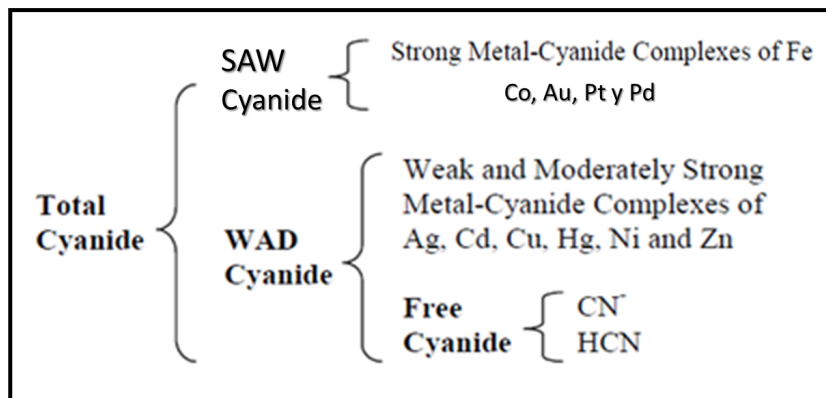


Figura. 2.- Tipos de cianuro según la industria minera.

En el interés de preservar el medio ambiente, las plantas de tratamiento de oro se han voluntariamente adscrito al Código Internacional de Manejo de Cianuro ([www.cyanidecode.org](http://www.cyanidecode.org)). El objetivo del Código es: mejorar el manejo del cianuro usado en la minería de oro, colaborar en la protección de la salud de los seres humanos y la reducción de los impactos ambientales asociados con el uso del cianuro. En particular el código especifica las siguientes límites de concentraciones de cianuro (ver figura 3)

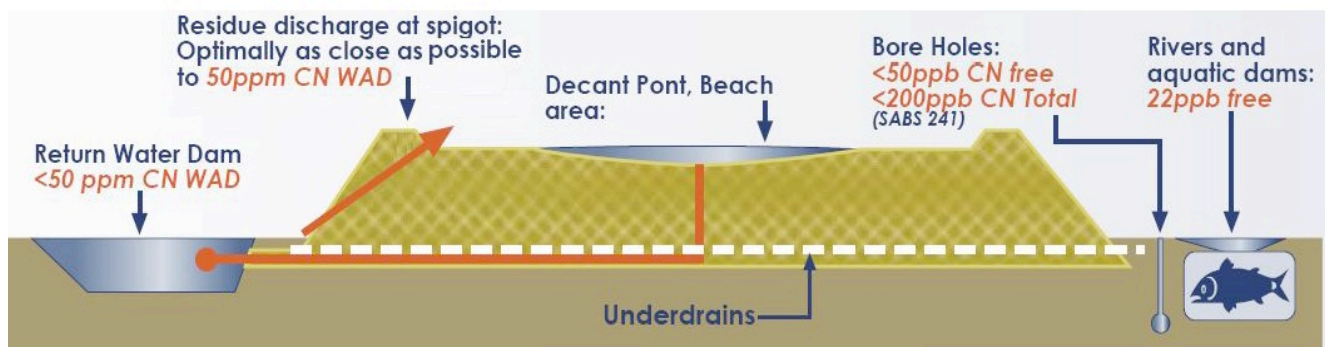


Figura. 3.- Cyanide concentration limits for wastewater mining facilities.

El límite de concentración de 50 ppm, para los residuos es suficiente para la protección de vida terrestre (aves, animales, y seres humanos). La vida acuática requiere un límite del orden de tres veces menor en magnitud del residuo. Es probable que este límite se reduzca aún mas en el futuro cercano. Para una compañía, el hecho de estar adscrito la obliga a implementar las Prácticas y Standards del Código y a tener sus operaciones auditadas por una tercera parte independiente. Con el fin de cumplir lo establecido por el Código, las plantas de tratamiento de oro que usan cianuro requieren medir en línea el cianuro WAD y destruir el cianuro WAD que exceda los límites correspondientes.

### **Técnicas de análisis químico**

El análisis químico del cianuro, en el proceso de cianuración para la obtención de oro y plata a partir de sus minerales, es una operación compleja y de gran importancia para su control y para la descarga de sus efluentes. También es fundamental para el control y seguimiento del proceso de lixiviación, en vista que desde el punto de vista de operación de la planta de cianuración es necesario saber el consumo de reactivos y eficiencia del proceso. Por otro lado, desde el punto de vista ambiental: toxicología y daños al medio ambiente.

La elección de una técnica de análisis químico depende de varios factores:

- el tipo de cianuro que se quiere analizar
- la concentración de cianuro
- la precisión requerida
- la claridad de la solución
- la presencia de sustancias que pueden interferir con el método de análisis.

Es importante, entonces, subrayar la dificultad del análisis de cianuro y la posibilidad de una falta de concordancia entre las diferentes técnicas.

Las técnicas de análisis químico de compuestos de cianuro más empleadas en los procesos de cianuración son:

- titulación (volumetría)
- colorimetría para cianuro libre
- colorimetría para el tiocianato
- electrodo específico para analizar el cianuro libre
- electrodo específico de amoniaco para el cianato
- destilación para el cianuro total
- destilación para cianuro disociable por un ácido débil

La presencia de diferentes elementos o compuestos en la solución puede interferir de una manera positiva o negativa en el resultado del análisis químico de cianuro, según la técnica utilizada. Las principales sustancias que causan interferencia en el análisis de cianuro son:

- La turbidez de la solución puede afectar las técnicas de análisis colorimétricas.
- Los agentes oxidantes ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) son una interferencia negativa en el análisis, porque pueden oxidar o continuar la oxidación del cianuro entre la toma de muestra y el análisis.

- Los sulfuros son una interferencia habitual en los efluentes mineros con un pH elevado y un contenido deficiente de oxígeno. El sulfuro puede ser destilado junto con el ácido cianhídrico, colorear la solución y alterar el resultado.
- El tiocianato puede transformarse en cianuro bajo las condiciones ácidas de la destilación y aumentar la cantidad original de cianuro.
- Los nitritos pueden formar ácido cianhídrico con los compuestos orgánicos durante la destilación.
- Una concentración elevada de carbonato en la solución puede provocar la formación excesiva de gas durante la destilación.
- Los tiosulfatos, sulfatos y otros compuestos de azufre pueden reaccionar con el cianuro y formar tiocianato disminuyendo la cantidad de cianuro medida.
- La presencia de metales tales como el hierro, el cobalto y el mercurio puede disminuir la cantidad de cianuro presente en la muestra a causa de la formación de complejos muy estables que no pueden ser detectados por las técnicas de análisis habituales.

### **Cianuro total por destilación y colorimetría**

El método se basa en la eliminación de sustancias volátiles por destilación-condensación seguida de una determinación de HCN por método colorimétrico.

La concentración de cianuro de la solución condensada se determina colorimétricamente por espectroscopia UV-VIS, mediante la conversión a CNCl por reacción con cloramina T a pH < 8. Después que la reacción se ha completado, el CNCl forma un compuesto de color rojo-azulado al adicionar ácido barbitúrico y piridina. El compuesto formado presenta una banda de absorción molecular entre 575 y 582 nm.

### **Cianuro libre por colorimetría**

Los cianuros libres se transforman mediante reacción con Cloramina-T a pH < 8 en cloruro de cianógeno, CNCl, el cual reacciona con piridina para formar ácido glutacónico. Este último a su vez, en presencia de ácido barbitúrico genera un compuesto coloreado (rojo azul) susceptible de determinación colorimétrica.

### **Tecnologías de destrucción de cianuro**

La toxicidad de los cianuros solubles sobre las especies vivas es bien conocida. Consecuentemente, se hace relevante para la protección del medio ambiente, el tratamiento adecuado de los efluentes de la industria minera.

Las tecnologías de destrucción del cianuro son las siguientes:

- Degradación natural (evaporación, volatilización)
- Clorinación alcalina (hipoclorito de sodio y/o hipoclorito de calcio)
- Proceso Inco (Oxidación con SO<sub>2</sub>, aire, CuSO<sub>4</sub>)
- Biodegradación, wetlands
- Oxidación con peróxido de hidrógeno más CuSO<sub>4</sub>
- Adsorción sobre sulfato ferroso
- AVR (acidificación, volatilización, neutralización)
- Ozonización Intercambio iónico

- Precipitación química
- Electroquímica
- Ósmosis reversa
- Flotación iónica
- Adsorción sobre carbón activado
- Electrodialisis
- Oxidación a alta presión
- Fotólisis y polimerización
- Ácido de caro
- Cloro gaseoso
- Proceso DTOX
- Proceso SART

Los criterios utilizados para seleccionar un método para tratamiento de agua de desecho son basados a partir de la efectividad de estos para reducir los compuestos a niveles aceptados y a las características del sistema hidrológico receptor.

En el caso del tratamiento de soluciones con cianuro, también se deberá tomar en cuenta de su efectividad en el tratamiento y remoción de los metales residuales presentes en la solución (ver Tabla 1).

Table 1.- Preliminary Selection Guide for Cyanide Treatment Processes

<u>Treatment Process</u>	<b>Iron Cyanide Removal</b>	<b>WAD Cyanide Removal</b>
SO <sub>2</sub> /Air	✓	✓
Hydrogen Peroxide	✓	✓
Caro's Acid		✓
Alkaline Chlorination	✓	✓
Iron Precipitation	✓	✓
Activated Carbon	✓	✓
Biological	✓	✓
Cyanide Recovery		✓
Natural Attenuation	✓	✓

A continuación se detallan las reacciones de los principales procesos.

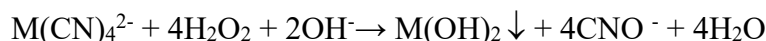
### **Oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre**

El peróxido de hidrógeno es un elemento ampliamente utilizado en la industria para la destoxificación del cianuro. Este proceso tiene la amplia ventaja sobre otras técnicas de destoxificación, ya que no introduce sustancias extrañas durante su aplicación.

El cianuro libre es oxidado en presencia del peróxido de hidrógeno, la química del proceso puede ser ilustrada de la siguiente manera:



Complejos de metales cianurados (Cianuro WAD):



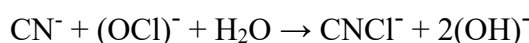
Descomposición de cianato:  $CNO^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$

### **Clorinación alcalina (hipoclorito de sodio y/o hipoclorito de calcio)**

El cloro ha sido utilizado para la destrucción del cianuro en los comienzos de la cianuración, ya que el cloro y derivados eran fácilmente obtenibles en la industria en esa época.

La clorinación alcalina es un proceso químico que implica la oxidación y destrucción del cianuro en estado libre y en compuestos débiles (cianuros WAD) bajo condiciones alcalinas (pH > 11).

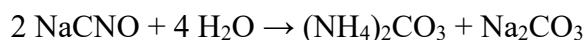
El hipoclorito de Sodio o Calcio al entrar en contacto con el cianuro se oxida formando cloruro de cianógeno:



El cloruro de cianógeno se hidroliza mediante una reacción violenta a cianato:

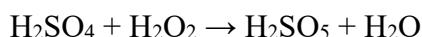


La hidrolisis del cianato en compuesto de amoníaco y carbonato requiere de un tiempo de reacción de 1,5 horas.



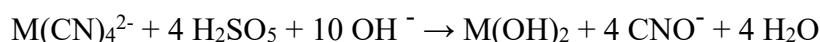
### **Acido de Caro**

El peróxido de ácido sulfúrico  $H_2SO_5$  es conocido como Ácido de Caro pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834 – 1910) quien fue el primero que lo preparó en 1898. El Ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Debido a su inestabilidad, el Ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:



Cianuro libre:  $CN^- + H_2SO_5 + 2 OH^- \rightarrow CNO^- + 2 H_2O + SO_4^{2-}$

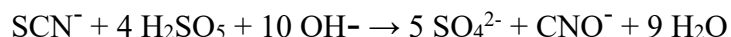
Complejos de metales cianurados (Cianuro WAD):



Descomposición de cianato:  $CNO^- + 2 H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$

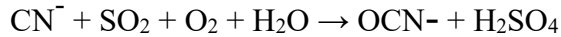
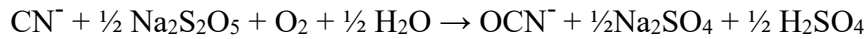
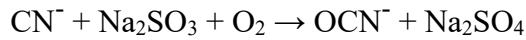
El ácido de Caro oxida el tiocianato ( $SCN^-$ ).

Esta es una ventaja en comparación con el peróxido de hidrogeno, el cual puede oxidarlos mediante la siguiente reacción:



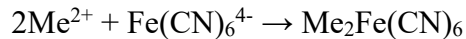
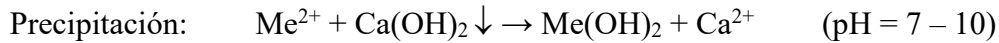
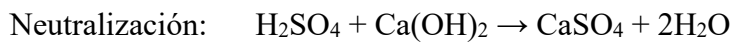
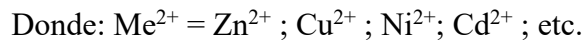
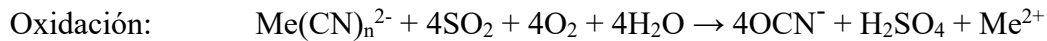
### **Proceso INCO**

Puede ser aplicado a soluciones y pulpas cianuradas. La oxidación del cianuro es concordante con alguna de las siguientes reacciones globales:



El proceso oxida cianuro libre y todos los cianuros acomplejados con cobre, níquel, zinc, plata, cadmio, hierro. La oxidación es catalizada por el cobre soluble ( $\text{Cu}^{2+}$ ), el cual es adicionado en solución como sulfato de cobre.

Las reacciones fundamentales que están involucradas en el Proceso INCO  $\text{SO}_2$ /Aire para la Destrucción de Cianuros y sus etapas de oxidación, neutralización y precipitación, quedan descritas a continuación:



Estas reacciones son catalizadas por cobre en solución.  $\text{SO}_2/\text{CNWAD} = 2,46$ . El control del Proceso INCO requiere el conocimiento de la concentración de cianuros y metales en la carga y en el efluente así como los parámetros de control del reactor: pH, cianuros libres, demanda de oxígeno, etc.

### **Ósmosis inversa**

La ósmosis inversa consiste en separar un soluto disuelto de su solvente mediante fuerzas ejercidas sobre una membrana semipermeable, y está basado en el uso de la tecnología de membranas que tienen por objetivo reducir el contenido de cianuro, así como los metales disueltos y otras sustancias como nitratos y nitritos en la solución.

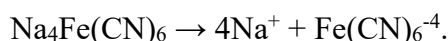
Este proceso permite la recuperación y recirculación de cianuro de la solución de alimentación. No utiliza reactivos químicos y generalmente se adiciona cloro en baja proporción al final del proceso a efectos de tener concentraciones de cianuro y de metales pesados por debajo de los LMP establecidos por la regulación ambiental.

### **Proceso DTOX**

Es un proceso australiano para tratar aguas residuales que precipitan metales pesados y neutralizan cianuro. DTOX reacciona rápidamente con cianuro libre y complejos. El producto final es liberado al medio ambiente como carbonatos y amonio; la reacción es rápida. El sulfuro que contiene el DTOX precipita los metales pesados como minerales sulfurados (tal cual ocurre en la naturaleza), los que se pueden recuperar para ser vendidos o para ser encapsulados.

### **Proceso sulfato ferroso**

El cianuro libre puede ser convertido en un compuesto poco tóxico con la adición de un exceso de una sal soluble de hierro, como lo es el sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), en un rango de pH entre 7,5-10,5. La adición de iones ferrosos a soluciones que contienen cianuro férrico deja un precipitado azul conocido como azul de Turnbull. Por otra parte, los iones férricos reaccionan con el cianuro ferroso para formar el insoluble azul de Prusia.



### **Biodegradación**

Las bacterias utilizan el oxígeno del aire para descomponer los compuestos de cianuro en nitratos (nitrificación que convierte el amoníaco en  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3$ ), bicarbonatos y sulfatos. Ventajas del proceso de tratamiento biológico: Diseño simple y el control del proceso operativo. Bajos costos de las sustancias químicas

### **III Parte experimental:**

#### Muestras

- Relave
- Efluente

#### Equipos:

- Fotómetro multiparámetro para análisis de agua
- Plancha con agitación
- Agitador orbital
- Balanza analítica
- Centrifuga
- Miropieptas
- pHmetro

#### Reactivos:

- Solución estándar de oro, cobre, plata, cinc y níquel
- Solución de Cloramina-T
- Reactivo de Piridina-Barbitúrico
- Solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  3N

- NaOH diluido
- Hipoclorito de Sodio
- Peróxido de hidrogeno (50%)
- Lechada de cal
- Água MiliQ

#### Materiales:

- Erlenmeyers de 250 ml
- Parafilm
- Pipetas de 10 ml
- Propieptas
- Puntas para micropipetas
- Tubos de plástico de 50 ml con tapa
- Vasos de 100 ml
- Probetas de 50 y 100 ml
- Fiolas de 250 ml
- 02 galoneras para desechos
- Pizetas

### **IV Metodología**

#### **a) Determinación de Cianuro libre en una muestra de relave**

- Identifique su muestra de relave
- Pese 1,75 g de la muestra
- Colóquela en un Erlenmeyer y agregue 100 ml de agua destilada
- Agite las muestras por un espacio de 30 minutos
- Cuando termine la agitación, coloque 40 ml aproximadamente de la muestra en un tubo de plástico con tapa y proceda a centrifugarla a 5,000 rpm por un lapso de 5 minutos.

- Determine el contenido de  $\text{CN}^-$  libre de la solución utilizando el Fotómetro multiparámetro.

**b) Eliminación de cianuro por oxidación con peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

- Tome 10 ml de muestra previamente centrifugada, colóquela en un Erlenmeyer agregue 50 ml de agua. Verifique que la muestra se encuentra a un  $\text{pH} = 10$ . Si es necesario ajustar el  $\text{pH}$  con lechada de cal.
- Tome 10 ml de muestra previamente centrifugada, colóquela en un Erlenmeyer agregue 50 ml de agua y según sea el caso, de 0,5 a 2 ml de solución estándar de oro, cobre, plata, cinc o níquel. Verifique que la muestra se encuentra a un  $\text{pH} = 10$ . Si es necesario ajustar el  $\text{pH}$  con lechada de cal.
- Agregue lentamente y bajo agitación 2 ml de peróxido de hidrogeno a cada Erlenmeyer. Verifique que el  $\text{pH}$  no disminuya el valor de 10.
- Mantenga la agitación por espacio de 30 minutos en un agitador orbital. No olvide colocar parafilm en la boca del Erlenmeyer.
- Una vez terminado el tiempo de agitación proceda a determinar la cantidad de  $\text{CN}_L$  de ambas soluciones utilizando el Fotómetro multiparámetro.
- Analice según sea el caso el efecto del ion  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  en la destrucción del cianuro libre.
- Determine los costos referidos al peróxido de hidrogeno para tratar el volumen de 1 año de una planta de tratamiento de solución barren cuyo caudal es 1,39 l/s y su concentración de cianuro es de 250 ppm.

**c) Eliminación de cianuro por oxidación con Hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ )**

- Tome 10 ml de muestra previamente centrifugada, colóquela en un Erlenmeyer agregue 50 ml de agua. Verifique que la muestra se encuentra a un  $\text{pH} = 10$ . Si es necesario ajustar el  $\text{pH}$  con lechada de cal.
- Tome 10 ml de muestra previamente centrifugada, colóquela en un Erlenmeyer agregue 50 ml de agua y según sea el caso, de 0,5 a 2 ml de solución estándar de oro, cobre, plata, cinc o níquel. Verifique que la muestra se encuentra a un  $\text{pH} = 10$ . Si es necesario ajustar el  $\text{pH}$  con lechada de cal.
- Agregue lentamente y bajo agitación 2 ml de hipoclorito de sodio a cada Erlenmeyer. Verifique que el  $\text{pH}$  no disminuya el valor de 10.
- Mantenga la agitación por espacio de 30 minutos en un agitador orbital. No olvide colocar parafilm en la boca del Erlenmeyer.
- Una vez terminado el tiempo de agitación proceda a determinar la cantidad de  $\text{CN}_L$  de ambas soluciones utilizando el Fotómetro multiparámetro.
- Analice según sea el caso el efecto del ion  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  en la destrucción del cianuro libre.
- Determine los costos referidos al hipoclorito de sodio para tratar el volumen de 1 año de una planta de tratamiento de solución barren cuyo caudal es 1,39 l/s y su concentración de cianuro es de 250 ppm.

## VI. Referencias

1. Breuer P.L., Sutcliffe C. A., Meakin R. L., Cyanide measurement by silver nitrate titration: Comparison of rhodanine and potentiometric end-points. (2011) *Hydrometallurgy* 106 (3-4), 135-140.
2. MINTEK (2012) Cynoprobe-3 Brochure, Análisis en línea de cianuro en el proceso.
3. Definiciones y Siglas Para el Código Internacional para el Manejo de Cianuro (2012) Instituto Internacional para el manejo del cianuro.
4. Breuer P., Henderson P., Online cyanide measurement and control for complex ores. (2010) ALTA 2010 Gold Symposium, Perth, Australia
5. Nava-Alonso F., Elorza-Rodríguez E., Uribe-Salas A. y Pérez-Garibay R. Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. (2007) *Revista de Metalurgia* 43 (1) 20-28.
6. Ramos Arizpe, Coahuila, México, Mudder T., Botz M., Cyanide and society: a critical review (2011) *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 4(1), 62-74.
7. Clesceri, L., Greenberg A., Rhodes R., Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC, USA (1989).
8. Metrohm (2012) Hydrometallurgical Process: Analysis of Free, Total & WAD Cyanide in gold leach slurry & wastewater.
9. J. Scott, J. Ingles (1987) State-of-the-Art of Processes for the Treatment of Gold Mill Effluents, Mining, Mineral, and Metallurgical Processes Division, Industrial Programs Branch, Environment Canada, Ottawa, Ontario.

## Laboratorio No. 5 – Destrucción de Arsénico.

### I. Objetivo

Determinar el contenido de Arsénico en una muestra de agua y su posterior degradación mediante proceso de reducción química.

### II. Introducción

El arsénico no es un elemento muy abundante en la naturaleza. Su concentración en la corteza terrestre es de 1,8 mg/kg, ocupando el lugar cincuenta y ocho, entre el estaño y el molibdeno. En la naturaleza el arsénico se encuentra como componente principal de varios minerales, por ejemplo arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), otros arseniuros metálicos son los minerales  $\text{FeAs}_2$  (loellingite),  $\text{NiAs}$  (nicolita),  $\text{CoAsS}$  (cobalto brillante),  $\text{NiAsS}$  (gersdorfit) y  $\text{CoAs}_2$  (esmalta). Los arseniatos y tioarseniato naturales son comunes y la mayor parte de los minerales de sulfuro contienen arsénico. La  $\text{As}_4\text{S}_4$  (realgarita) y  $\text{As}_4\text{S}_6$  (oropimente) son los minerales más importantes que contienen azufre.

El óxido, arsenolita,  $\text{As}_4\text{O}_6$ , se encuentra como producto de la alteración debida a los agentes atmosféricos de otros minerales de arsénico, y también se recupera de los polvos colectados de los conductos durante la extracción de Ni, Cu y Sn; igualmente se obtiene al calcinar los arseniuros de Fe, Co o Ni con aire u oxígeno. El elemento puede obtenerse por calcinación de  $\text{FeAsS}$  o  $\text{FeAs}_2$  en ausencia de aire o por reducción de  $\text{As}_4\text{O}_6$  con carbonato, cuando se sublima  $\text{As}_4$ .

Las especies arsenicales inorgánicas en sitios contaminados existen como arseniatos (estado de oxidación = V), ácido arsenioso ( $\text{HAsO}_2$ ) y anhídrido arsenioso ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) (estado de oxidación = III), sulfuros de arsénico ( $\text{As}_2\text{S}_2$  y  $\text{As}_2\text{S}_3$ ), arsénico elemental y gas arsina ( $\text{AsH}_3$ , estado de oxidación = - III).

#### El arsénico como contaminante del agua

El arsénico puede ser encontrado en ciertos suelos de forma natural. Cuando el arsénico entra en contacto con el agua subterránea este puede terminar en el agua de nuestro grifo. El arsénico es un metaloide, lo cual básicamente significa que tiene propiedades de metal y no metal.

El arsénico puede terminar en el ambiente a través de la producción industrial de Cobre, Plomo y Zinc. Y a través de la aplicación de insecticidas en granjas.

La OMS (Organización Mundial de la Salud) advierte que la máxima concentración segura para la salud es de 10ppb. Aunque el arsénico puede encontrarse en las aguas superficiales, las aguas subterráneas son la principal fuente de arsénico en agua. Consecuentemente, concentraciones por encima de 10ppb pueden ser encontradas en aguas subterráneas de forma natural.

En aguas subterráneas el arsénico existe como inones  $\text{As(V)}$  inorgánico insoluble en agua o moléculas de  $\text{As(III)}$ .

A pesar de que el arsénico puede existir en forma orgánica e inorgánica, sólo esta última ha sido encontrada en forma significativa en fuentes de agua subterráneas. Dependiendo de las condiciones de reducción u oxidación, predominará  $\text{As(III)}$ , arsenito, o  $\text{As(V)}$  arseniato, respectivamente. El pH del agua es también muy importante para determinar la especie de arsénico predominante. En el rango de pH 6 a 9, el arsénico se encuentra como aniones monovalente ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) o divalente ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), que resultan de la disociación del ácido

arsénico ( $H_3AsO_4$ ). El ácido arsenioso ( $H_3AsO_3$ ) es la especie predominante de arsénico trivalente encontrado en aguas naturales; sólo a valores superiores a pH 9,2 la forma arsenito monovalente ( $H_2AsO_2^-$ ) llega a ser dominante. Finalmente, el arsénico en aguas contaminadas generalmente estará en solución, pero se puede encontrar algo de arsénico particulado asociado con hierro insoluble y manganeso.

Los sitios tradicionalmente contaminados con arsénico incluyen zonas donde se consume agua subterránea proveniente del lavado de zonas mineralizadas con arsénico, áreas de actividades mineras e industriales.

El arsénico es una de las sustancias peligrosas de mayor prioridad en el mundo, muy conocido por su toxicidad y carcinogenicidad en humanos. El trióxido de arsénico tiene uso como un efectivo agente quimioterapéutico en el tratamiento de la leucemia promielocítica (APL). Este comportamiento paradójico como agente carcinogénico - anticancerígeno depende de la dosis y el tiempo de exposición.

Se conoce desde hace mucho tiempo que el arsénico posee efectos tóxicos agudos. Cualquiera que consuma unos pocos gramos de arsénico morirá pronto. Son conocidos los usos del arsénico como veneno durante el Renacimiento. También el arsénico posee efectos crónicos sobre la salud humana. De acuerdo con Wilson (2001), los efectos beneficiosos y los efectos adversos (tanto agudos como crónicos) pueden observarse simultáneamente. En los últimos años se han demostrado los efectos crónicos de una ingesta prolongada de bajos niveles de arsénico.

### ¿Cómo podemos eliminar el arsénico del agua?

Existen diferentes métodos de tratamiento para reducir el arsénico presente en el agua y alcanzar los niveles de los valores guía de agua para consumo humano. Los tratamientos desarrollados describen diversos mecanismos mediante los cuales puede removerse el arsénico, entre ellos cuando se combinan sus iones con metales como el hierro, el aluminio, principalmente, o el itrio y el lantano. Estos metales pueden adsorber el arsénico ya que precipitan masivamente en forma de hidróxidos.

El arsénico puede ser eliminado del agua de varias maneras. Por ejemplo por técnicas de purificación de agua que consisten en la coagulación con hierro y aluminio, adsorción por alúmina activa, intercambio iónico y filtración por membrana. Debido a que el  $As^{+5}$  es más fácil de remover que el  $As^{+3}$ , el tratamiento se inicia con la oxidación del  $As^{+3}$  a  $As^{+5}$ . Los oxidantes más utilizados son: cloro, hipoclorito de calcio y permanganato de potasio.

Los procedimientos más utilizados para la eliminación de arsénico son:

- coagulación-filtración
- alúmina activada
- ósmosis inversa
- intercambio iónico
- nanofiltración
- ablandamiento con cal
- opciones de filtración:
  - hierro férrico como agente floculante
  - hierro como agente reductor
  - óxido reducción

### Coagulación-Filtración:

Es un proceso de tratamiento por el cual las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas con la adición de sustancias insolubles en el agua, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración.

El tipo y la dosis del coagulante y el pH influyen en la eficiencia del proceso. El rendimiento del sulfato de aluminio es ligeramente menor que el del sulfato férrico. A un pH de 7,6 o

menor, ambos coagulantes tienen la misma eficiencia de remoción, sin embargo el sulfato férrico remueve mejor a un pH menor de 7,6.

### **Alúmina activada:**

Es un tipo de intercambio iónico, donde los iones presentes en el agua son adsorbidas por la superficie oxidada de la alúmina activada. Es altamente selectiva para remover el  $As^{+5}$  y efectiva para tratar agua con alto contenido de sólidos disueltos totales. En la superficie de adsorción de la alúmina activada pueden interferir el selenio, fluoruro, cloruro y sulfato. Este método tiene alta remoción de arsénico a pH 8,2.

### **Osmosis inversa:**

Es un proceso para eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua, forzando la circulación del agua por una membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica. Tiene una eficiencia de más de 95 % de remoción de arsénico disuelto. Este método es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas. El rendimiento del proceso con ósmosis inversa es afectado principalmente por la turbiedad, hierro, manganeso y sílice.

Las membranas de alta presión eliminan varios contaminantes presentes en el agua así gran cantidad de sales disueltas. El uso de membranas con presiones de entre 4 y 12 kg/cm<sup>2</sup> (bajas presiones y alta eficiencia) es útil en sistemas de punto de uso, obteniéndose en el rechazo bajas concentraciones de arsénicos con un rechazo alto. Estas membranas pueden eliminar hasta el 95% del arsénico dependiendo la forma en que este se encuentra.

### **Intercambio Iónico:**

Es un proceso físico y químico, en el cual los iones de una especie dada son desplazados de un material insoluble de intercambio (resina) por otros iones que se encuentran en solución.

Remueve efectivamente el arsénico en el rango de pH entre 8 y 9. No obstante, el selenio, fluoruro, nitrato y sólidos disueltos totales compiten con el arsénico y afectan la duración del proceso. Las consideraciones que se tiene en este proceso comprende el pH, iones competitivos, tipo de resina, alcalinidad, concentración de arsénico en el afluente, disposición de la resina y los regenerantes usados, efectos secundarios de la calidad del agua y los parámetros de diseño de la operación.

El intercambio de aniones es un proceso generado a través de una resina que atrapa al ión (en este caso el arsénico en forma de ión) para ser posteriormente eliminado por una regeneración de la misma. El arsenito no puede ser intercambiado efectivamente, por lo que previamente se necesita una oxidación a arseniato.

El uso de resinas de intercambio aniónico de bases fuertes en forma de cloruros puede eliminar en forma efectiva parte del arsénico, pero el sulfato, nitrato y otros aniones presentes en concentraciones altas reducen ampliamente el ciclo de funcionamiento del equipo al competir con el arsénico. Aunque la salmuera de regeneración se utiliza varias veces, es necesario eliminar el arsénico por algún proceso de coagulación en la misma, con lo cual se cuenta con opciones limitadas para la eliminación de residuos.

### **Nanofiltración**

Es un proceso de separación líquida mediante membranas operadas bajo presión que permite el paso de solventes y sales monovalentes, iones metálicos y pequeñas moléculas orgánicas de peso molecular en el rango de 200 a 1000.

Se puede remover el  $\text{As}^{+5}$  y el  $\text{As}^{+3}$  disueltos en el agua. Con este método se alcanza hasta una remoción de 90% de arsénico disuelto en aguas subterráneas. Este proceso no es tan apropiado para tratar aguas superficiales debido al extensivo pretratamiento que se requiere para remover partículas sólidas o coloidales del agua. La remoción depende de los parámetros de operación, propiedades de la membrana y el estado de oxidación del arsénico

### **Ablandamiento con cal**

Es un método usado para remover la dureza del agua y consiste en adicionar cal,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , al agua.

Este método es efectivo para remover  $\text{As}^{+3}$  ó  $\text{As}^{+5}$  y la eficiencia de la remoción está en función del pH. Este método tiene un alto rendimiento para remover concentraciones de arsénico de 50  $\mu\text{g/L}$ ; sin embargo para reducir a 1  $\mu\text{g/l}$  se necesita de un tratamiento secundario. La remoción de  $\text{As}^{+5}$  es mayor al 90 % a un pH de 10.5 o más, siendo el pH óptimo de operación mayor que 10.5. Por debajo del rango del pH óptimo la remoción disminuye a menos del 20%. En el sistema de ablandamiento con cal se produce una considerable cantidad de lodo.

### **Opciones de precipitación y filtración:**

La co-precipitación y filtración del hierro pueden ser usados dependiendo el estado de oxidación y la concentración en que se encuentra el arsénico, estos métodos pueden ser:

- Oxidación – filtración: es utilizable cuando el hierro naturalmente presente es suficiente para eliminar la cantidad de arsénico presente por precipitación.
- Oxidación - coagulación – filtración: si el hierro presente es poco, se añade un coagulante en base de hierro y se procede a la coagulación y precipitación.
- Coagulación – clarificación – filtración: previa oxidación, si hay muchas partículas presentes, se realiza una clarificación antes de la filtración para alivianar las unidades filtrantes.

En la selección del método de tratamiento de agua se considera la concentración del arsénico y otros contaminantes presentes en el agua por las interferencias que causan en el tratamiento. En el caso de la alúmina activada los factores que afectan la remoción de arsénico son pH, estado de oxidación del arsénico, los iones competitivos, tiempo de contacto y regenerante. Otros factores a tener en consideración son la disposición de los regenerantes y de la alúmina usada.

En las áreas rurales se están desarrollando sistemas de tratamiento del arsénico usando arcillas naturales y activadas seguidas de filtración. Como oxidante se usa el hipoclorito de calcio. Con esta técnica se logra una remoción de arsénico de más del 95%.

Es importante tener en cuenta el manejo de los residuos generados en el tratamiento de aguas contaminadas por arsénico, es decir, los lodos ya que éstos también van a presentar altos niveles de arsénico.

### **III. Parte experimental:**

#### Muestras

- Muestras de efluentes

#### Reactivos

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  1.0 N

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  1.0 N
- NaOH 1,0 N
- $\text{KMO}_4$  1.0 N
- Agua destilada

Equipos:

- Agitadores magnéticos
- pHmetros
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS)

- Bureta de 25 ml
- Envases portamuestra con tapa
- Embudos
- Pizetas
- Varillas de vidrio
- Cucharitas
- 02 galoneras para desechos

Materiales:

- Papel filtro
- Erlenmeyes de 250 ml
- Probetas de 10 y 50 ml

#### IV. Metodología

##### a) Variación del pH

- En un erlenmeyer de 250 ml coloque 10 ml del efluente cuyo pH es 7.
- Agregue 50 ml de agua
- Añada con una bureta 10 ml de solución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Continúe con la agitación por espacio de 5 minutos adicionales
- Proceda a filtrar la muestra
- Tome 20 ml aproximadamente de la solución filtrada. Esta parte de la muestra filtrada será enviada al Laboratorio de Análisis Químico de Minerales para determinar la concentración de As por Absorción Atómica.
- Repita el procedimiento anterior utilizando esta vez una muestra de efluente cuyo pH es 9.
- Determine el % de As removido en ambos casos. Calcule el costo operativo para tratar 1 L de muestra en ambos casos.
- Compare el contenido de As antes y después del tratamiento para ambos casos con los LMP para las legislaciones de Perú, Brasil, Canadá y Chile.

##### b) Variación del agente químico

- En un erlenmeyer de 250 ml coloque 10 ml del efluente cuyo pH es 7 o 9.
- Agregue 50 ml de agua
- Añada con una bureta 10 ml de solución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Continúe con la agitación por espacio de 5 minutos adicionales
- Proceda a filtrar la muestra
- Tome 20 ml aproximadamente de la solución filtrada. Esta parte de la muestra filtrada será enviada al Laboratorio de Análisis Químico de Minerales para determinar la concentración de As por Absorción Atómica.
- Repita el procedimiento anterior utilizando esta vez utilizando una solución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- Determine el % de As removido en ambos casos. Calcule el costo operativo para tratar 1 L de muestra en ambos casos.

- Compare el contenido de As antes y después del tratamiento para ambos casos con los LMP para las legislaciones de Perú, Brasil, Canadá y Chile.

c) **Efecto de la naturaleza del ion de arsénico**

- En un erlenmeyer de 250 ml coloque 10 ml del efluente que contiene el ion arsenito ( $As^{+3}$ ).
- Añada 5 ml de  $KMnO_4$
- Agregue 50 ml de agua
- Añada con una bureta 10 ml de solución de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$
- Continúe con la agitación por espacio de 5 minutos adicionales
- Proceda a filtrar la muestra
- Tome 20 ml aproximadamente de la solución filtrada. Esta parte de la muestra filtrada será enviada al Laboratorio de Análisis Químico de Minerales para determinar la concentración de As por Absorción Atómica.
- Repita el procedimiento anterior sin agregar el  $KMnO_4$
- Determine el % de As removido en ambos casos. Calcule el costo operativo para tratar 1 L de muestra en ambos casos.
- Compare el contenido de As antes y después del tratamiento para ambos casos con los LMP para las legislaciones de Perú, Brasil, Canadá y Chile.

V. **Referencias**

1. Cáceres R. E. (2007) Tesis: Proceso en Lecho Fijo de Hierro Metálico para la Eliminación de Arsénico de aguas en Pequeñas Instalaciones. Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de San Juan, Argentina.
2. Glibota G. (2005) Avances en opciones para eliminación de arsénico en aguas, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad Nacional del Noreste.
3. Meyer Peter an introduction to Arsenic adsorbents (2005) WC&P International (Water Conditioning & Purification magazine) 2005, p 52 to 56.
4. St. Germain D and Di Benedetto P. (2005) Opciones para eliminación del arsénico; Agua Latinoamericana Magazine 2005, P 18-19.
5. Gallagher P and St. Germain D. (2003) Arsenic In Drinking Water: Regulation And Treatment Options, WC&P , p. 45 to 60
6. EPA (2001) “National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring”, Federal Register 66 (14), p 6976, January 22.