# UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA



# **TESIS**

DEGRADACIÓN DE CIANURO CON HIPOCLORITO DE SODIO Y PERÓXIDO DE HIDROGENO DE LOS EFLUENTES DE LIXIVIACIÓN DE LA EMPRESA CEPROMET MINERA PORVENIR S.A.C. AREQUIPA

# Presentado por:

Br. Callapiña Quico, Vladimir

Br. Montoya Perez, Paty Angelica

Para optar al Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico

Asesor:

Dr. Ing. Julio Danilo Bustamante Jaen

CUSCO – PERÚ

2023

## INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-303-2020-UNSAAC)

El que suscribe, Asesor del trabajo de investigación/tesis titulada: DE GRADACIÓN DE CIANVEO
CON HIPDELOGITO DE SUDIO Y PERÓXIDO DE HIPROGENO DE 105 EFLUENTES DE LIXIVACIÓN
DE IN STORESH CEPRONET MINERA PORVENIR S.A.C. AREQUIPA
presentado por: PATY ΑΝΕΙΣΤΙΚΑ ΠΟΝΤΟΧΑ PETREZ con DNI Nro.: 73147251
presentado por: VIADIHIR CAURCIÁN GUICO con DNI Nro.: 70420401
para optar el título profesional/grado académico de TNGENTERO HETANTEGO.
Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por veces, mediante el
Software Antiplagio, conforme al Art. 6° del Reglamento para Uso de Sistema Antiplagio de la
UNSAAC y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de6%.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	×
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto la primera página del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, 18 de diciambre de 20,23

Post firma Julia Danilo Bustamante Jaen

Nro. de DNI 2392/871

ORCID del Asesor 0000 - 0002 - 5885 - 2885 0000 - 0003 - 0783 - 8247

# Se adjunta:

- 1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- 2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: 010:27259:299803398



NOMBRE DEL TRABAJO

AUTOR

Degradación del cianuro con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno.docx

Vladimir callapiña y Paty Mono

RECUENTO DE PALABRAS

RECUENTO DE CARACTERES

24139 Words

128723 Characters

RECUENTO DE PÁGINAS

TAMAÑO DEL ARCHIVO

145 Pages

10.1MB

FECHA DE ENTREGA

FECHA DEL INFORME

Dec 18, 2023 9:39 PM GMT-5

Dec 18, 2023 9:41 PM GMT-5

# • 6% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base o

- 5% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 3% Base de datos de trabajos entregados
- 1% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossr

# Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Material citado
- Bloques de texto excluidos manualmente
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 12 palabras)

### **PRESENTACIÓN**

Señor Decano de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minas y Metalúrgica de la Universidad Nacional de San António Abad del Cusco.

Señores miembros del Jurado:

Dando cumplimiento al Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica para optar al Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico, ponemos a vuestra consideración la tesis titulada:

"DEGRADACIÓN DEL CIANURO CON HIPOCLORITO DE SODIO Y PEROXIDO DE HIDROGENO DE LOS EFLUENTES DE LIXIVIACIÓN DE LA EMPRESA CEPROMET MINERA PORVENIR S.A.C. AREQUIPA".

El presente trabajo tiene como objetivo, degradar el cianuro de los efluentes de lixiviación de oro aplicando reactivos y un método justificable en todos los aspectos. De esta manera contribuiremos y asistiremos a empresas cuyo rubro se centran en el procesamiento de minerales de oro por el método de lixiviación con cianuro, para fortalecer sus compromisos con la sociedad, el medio ambiente y las normas peruanas.

Br. Callapiña Quico Vladimir

Br. Montoya Perez Paty Angelica

#### **DEDICATORIA**

Lleno de gozo, amor y gratitud dedico a "Dios", que con cuyo amor infinito me dio la preciosa oportunidad de nacer en la unión de dos grandes guías protectores, quienes, con ejemplos de amor, bondad, valores, perseverancia y empeño, hoy estoy logrando uno de mis grandes anhelos, "Leonel y Maruja".

¡Los adoro mucho!

A mi hermano, "Anibal". Increíble, único y parte esencial de este gran logro, porque con tus ocurrencias y terquedad en algunas cosas, diste un equilibrio, balance y armonía a mis emociones.

¡Te quiero demasiado!

A mis familiares, gracias a sus consejos y el amor que me tienen, a mis docentes, quienes me brindaron la semilla del conocimiento y me orientaron en mi etapa universitaria, a mis amigos de la universidad, con quienes teníamos en mente que rendirse no era una opción.

Br. Paty Angelica Montoya Perez

#### **DEDICATORIA**

Con todo el amor al forjador de mi camino "Dios Elohim", hacedor de mis padres Humberto y Elena, es un orgullo y privilegio ser su hijo y que, gracias a su inmenso amor, paciencia y sacrificio, me han permitido materializar hoy uno de mis mayores sueños.

¡Los amo mucho!

A mis hermanas: Amelia y Nohelia, aunque la mayoría de las veces llevamos una relación semejante a una guerra, hay momentos es las que dicha guerra se detiene y nos asistimos para lograr nuestros objetivos. A mi hermanito, Ahdemir, fuente ilimitada de motivación, inspiración y creatividad.

¡Los quiero demasiado!

Por último, a mis tíos, tías, primos, que con su admiración me hacen sentir pasmoso. A mis hermanos de la vida universitaria.

Br. Vladimir Callapiña Quico

#### AGRADECIMIENTO

Nuestra gratitud eterna a Dios, guía y compañero celestial, dador de virtudes, dones e inmensas bendiciones día a día.

A nuestros padres por ser nuestros pilares y habernos apoyado incondicionalmente en nuestra formación profesional, pese a las adversidades e inconvenientes. Gracias por poner toda su confianza en nosotros y nuestras expectativas, también por sus buenos deseos y anhelar siempre lo mejor para nuestras vidas.

Agradecemos a nuestro asesor Dr. Ing. Julio Danilo Bustamante Jaen, que con su experiencia, conocimiento, motivación y disposición, nos orientó en la investigación; haciendo de este trabajo una excelente investigación.

Agradecer a los docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, por habernos transmitido sabiduría gracias a sus experiencias, conocimientos, apoyos y consejos que nos motivaron para desarrollarnos como personas y futuros Ingenieros Metalúrgicos.

Br. Callapiña Quico Vladimir

Br. Montoya Perez Paty Angelica

#### **RESUMEN**

La planta de beneficio CEPROMET MINERA PORVENIRS.A.C. genera efluentes cianurados del proceso de lixiviación en tanques de agitación, estos efluentes contienen cianuro en diferentes formas de acuerdo con su composición y estabilidad, cada uno con distinto grado de toxicidad, siendo así el cianuro libre cuya toxicidad es mayor al de los demás. El método más aplicado para que el cianuro libre en solución pueda transformarse a compuestos menos tóxicos es el de oxidación. El cianuro de estos relaves debe ser degrado para cumplir con las normas legales ambientales vigentes por el carácter tóxico del cianuro. La metodología aplicada para este estudio fue de carácter científico. Por tanto, tuvo como objetivo degradar el cianuro total de los efluentes lixiviados de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites permisibles, aplicando hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno en determinado tiempo. Para ello se evaluaron tres variables: peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y tiempo, se desarrolló 17 ensayos experimentales utilizando el diseño central compuesto. Se empleó un litro de solución del relave con concentración inicial de 930 ppm de cianuro total. De todos los ensayos, el ensayo 10, destacó como el más efectivo, al lograr reducir la concentración de cianuro total a solamente 0.10 ppm. Esto se logró utilizando 2.04 ml de  $H_2O_2$  y 3.50 ml de NaClO en un tiempo de 27.50minutos, cuya degradación llegó al 99.97%.

Los datos experimentales con el software MINITAB logramos, un modelo matemático qué explica los resultados obtenidos.

%DEGRDACIÓN = 90.12 + 0.343 \* H202 + 2.47 \* NaClO + 0.2861 \*

TIEMPO - 0.0020TIEMPO \* TIEMPO - 0.00680 H2O2 \* TIEMPO - 0.03640 NaClO \* TIEMPO

**Palabras Claves:** Cianuro total, peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, degradación, efluente de lixiviación.

#### **ABSTRACT**

The CEPROMET MINERA PORVENIR S.A.C. beneficiation plant generates cyanide effluents from the leaching process in agitation tanks, these effluents contain cyanide, it comes in different forms according to its composition and stability, each with a different degree of toxicity, thus being free cyanide, whose toxicity is greater than the others. The most applied method so that free cyanide in solution can be transformed into less toxic compounds is oxidation. The cyanide in these tailings must be degraded to comply with current environmental legal standards due to the toxic nature of cyanide.

Therefore, the objective is to degrade the total cyanide in the leaching effluents of the company CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. below the permissible limits, applying sodium hypochlorite and hydrogen peroxide over a certain time.

For this, three variables were evaluated: hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and time, 17 experimental trials were developed using the central composite design.

One liter of tailings solution with an initial concentration of 930 ppm total cyanide was used in these tests. Of all the tests, test number 10 stood out as the most effective, reducing the total cyanide concentration to only 0.10 ppm. This was achieved using 2.04 ml of H\_2 O\_2 and 3.50 ml of NaClO in a time of 27.50 minutes, whose degradation reached 99.97%.

With the experimental data we achieved, the results were analyzed through the MINITAB software and the mathematical model was obtained.

%DEGRDACIÓN = 90.12 + 0.343\*H202 + 2.47\*NaClO + 0.2861\* TIEMPO - 0.0020TIEMPO \* TIEMPO - 0.00680 H202\*TIEMPO - 0.03640 NaClO\* TIEMPO

Keywords: cyanide, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, degradation, leach effluent

# **INDICE**

PRESENTACIÓN.		i
DEDICATORIA		ii
AGRADECIMIEN	TO	iv
RESUMEN		V
ABSTRACT		vi
INDICE		vii
LISTA DE FIGUR	AS	xiii
LISTA DE TABLA	AS	XV
	del problema	
	ón problemática	
	ación del Problema	
1.2.1.	Problema General	3
1.2.2.	Problemas Específicos	3
1.3. Justific	ación	3
1.3.1.	Conveniencia	3
1.3.2.	Relevancia social	4
1.3.3.	Relevancia tecnológica	4
1.3.4.	Valor teórico	4
1.3.5.	Utilidad metodológica	5
1.4. Objetiv	70S	5
1.4.1.	Objetivo General	5
1.4.2.	Objetivos Específicos	5
CAPÍTULO II		6

2.	Marco Teórico		6
	2.1. Antecedente	s	6
	2.1.1. Anto	ecedentes Internacionales	6
	2.1.2. Anto	ecedentes Nacionales	9
	2.2. Bases Teóric	as	12
	2.2.1. Ciar	nuro	12
	Química	del Enlace Triple	13
	2.2.1.1.	Clasificación del Cianuro	14
	2.2.1.2.	Compuestos Derivados del Cianuro	18
	2.2.1.3.	Usos del Cianuro	19
	2.2.2. Peró	óxido de Hidrógeno	20
	2.2.2.1.	Características del Peróxido de Hidrógeno	21
	2.2.2.2.	Química del Peróxido de Hidrógeno	21
	2.2.2.3.	Propiedades físicas del Peróxido de Hidrógeno	22
	2.2.2.4.	Obtención del Peróxido de Hidrógeno	23
	2.2.2.5.	Usos y Aplicaciones	24
	2.2.3. Hipe	oclorito de Sodio	24
	2.2.3.1.	Características del Hipoclorito de Sodio	25
	2.2.3.2.	Química de Hipoclorito de Sodio	25
	2.2.3.3.	Propiedades físicas del Hipoclorito de Sodio	26
	2.2.3.4.	Obtención del Hipoclorito de Sodio	27
	2.2.3.5.	Usos y Aplicaciones del hipoclorito de Sodio	28

2.2.4. De	gradación del Cianuro	3.5
2.2.4.1.	Degradación Natural	28
2.2.4.2.	Oxidación Química	30
2.2.4.3.	Termodinámica de la degradación del cianuro	39
2.2.4.4.	Cinética química en la degradación del cianuro	<b> </b> 1
2.3. Definición	de términos básicos	13
2.3.1. Lix	xiviación del Oro4	13
2.3.2. Re	lave4	14
2.3.2.1.	Características de los Relaves	15
2.3.2.2.	Tipos de Efluentes	16
2.3.3. De	terminación del Contenido de Cianuro4	16
2.3.3.1.	Volumetría4	١7
2.3.4. Ma	arco Legal Ambiental4	١7
2.3.4.1.	Constitución Política del Perú 1993	١7
2.3.4.2.	Ley General de la Salud (Ley N° 26842)	18
2.3.4.3.	Ley General del Ambiente (Ley N° 28611)	18
2.3.4.4.	Ley General de Aguas (Ley N°17752)	18
2.3.4.5.	Reglamento Ambiental para las Actividades de Exploración Minera (D.	.S
N° 020-2008-E	M)4	19
2.3.4.6.	Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos d	le
Actividades Mi	nero – Metalúrgicas (D.S N° 010-2010-MINAM) 4	LÇ

2.3.5.	Diseño central compuesto	. 50
2.3.5	5.1. Bloques ortogonales	. 51
2.3.5	5.2. Rotabilidad	. 51
CAPITULO III		. 53
3. HIPOTESIS Y	Y VARIABLES	. 53
3.1. Hipótes	sis	. 53
3.1.1.	Hipótesis General	. 53
3.1.2.	Hipótesis Específicos	. 53
3.2. Variabl	les	. 53
3.2.1.	Identificación de Variables e Indicadores	. 53
3.2.1	1.1. Variable Dependiente	. 53
3.2.1	1.2. Variables Independientes	. 54
3.2.2.	Operacionalización de Variables	. 55
CAPITULO IV		. 56
4. METODOLO	GIA	. 56
4.1. Ámbito	de Estudio	. 56
4.1.1.	Localización política	. 56
4.1.2.	Localización geográfica	. 57
4.2. Diseño de investigación		. 58
4.2.1.	Método de investigación	. 58
4.2.2.	Tipo de investigación	. 58
4.2.3.	Alcance de la investigación	. 58
4.2.4.	Enfoque de investigación	. 58
4.2.5.	Diseño de investigación	. 59
4.3. Poblaci	ón de estudio	. 59

4.3.1. Tamañ	o de muestra	60
4.3.2. Técnic	as de selección de muestra	60
4.3.3. Técnic	a e instrumentos de recolección de datos	61
4.4. Validez y confi	abilidad de datos	61
4.5. Plan de análisis	de datos	61
CAPÍTULO V		65
5. RESULTADOS EXPI	ERIMENTALES	65
5.1. Muestreo		65
5.2. Materiales y eq	uipos	65
5.2.1. Equipo	OS	65
5.2.2. Materi	ales	65
5.2.3. Reactive	vos	66
5.3. Determinación	de la cantidad de cianuro libre	67
5.3.1. Fuerza	o porcentaje de NaCN	68
5.3.2. Concer	ntración efectiva de <b>NaCN</b>	68
5.3.3. Cantid	ad de cianuro libre	69
5.4. Determinación	de solidos	69
5.5. Sedimentación	de sólidos	70
5.6. Pruebas prelim	inares	71
5.6.1. Primer	ra prueba preliminar del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CN <sup>-</sup>	72
5.6.1.1. Ca	aracterización de la muestra	72
5.6.1.2. Pr	eparación de la muestra	73
5.6.1.3. Se	edimentación de sólidos	73
5.6.1.4. Ac	condicionamiento de la muestra	73
5.6.1.5 No	eutralización	74

5.6.2. Segunda prueba preliminar NaClO / CN	76
5.7. Pruebas de degradación de cianuro en efluentes líquidos utilizando peróxido hidrógeno e hipoclorito de sodio	
CAPÍTULO VI	83
6. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	83
6.1. Diseño compuesto central con Minitab para el peróxido de hidrogeno y el tiempo	83
6.2. Diseño compuesto central con Minitab para el hipoclorito de sodio y el tiempo	85
6.3. Diseño compuesto central con Minitab del peróxido de hidrogeno con hipoclorito sodio y el tiempo.	
6.4. Cálculo de efectos	88
6.5. Análisis de varianza	89
6.6. Análisis de reportes gráficos	91
6.7. Discusión De Resultados	98
7. Conclusiones	102
8. Recomendaciones	103
Bibliografía	104
ANEXOS	111
9. ANEXO 01: Matriz de consistencia	112
10. ANEXO 02: Datos técnico del mineral procesado	113
11. ANEXO 03: Informe de resultados de laboratorio	l 15
12. ANEXO 04: Tabla estadista	l 19
13. ANEXO 05: Tabla Termodinámica	120
14. ANEXO 06: Registro fotográfico	121

# LISTA DE FIGURAS

	Figura 1 Vista microscópica de los cristales de cianuro; Error! Marcador no definido.
	Figura 2 Enlace Triple del ion Cianuro; Error! Marcador no definido.
	Figura 3 Equilibrio de CN/HCN con el pH;Error! Marcador no definido.
	Figura 4 Diagrama de Frost del Oxígeno en Disolución Ácida (pH=0)
	Figura 5 Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del Proceso INCO
	Figura 6 Proceso de Coagulación – Floculación
	Figura 7 Diagrama de Potencial - pH del sistema CN - H2O a condiciones normales 41
	Figura 8 Cinética de degradación del cianuro con peróxido de hidrógeno a diferentes
	concentraciones en (ml).
	Figura 9 Diagrama de Flujo de los Efluentes en el Proceso de Lixiviación y desorción 44
	Figura 10 Tratamiento de Relave de la Compañía Israelí Chile; Error! Marcador no
defir	nido.
	Figura 11 Diseño factorial compuesto para tres variables ¡Error! Marcador no definido.
	Figura 12 Ubicación política de la empresa Cepromet Minera Porvenir S.A.C;Error!
Mar	cador no definido.
	Figura 13 Localización geográfica de la Empresa Cepromet Minera Porvenir S.A.C.
	;Error! Marcador no definido.
	Figura 14 Relavera de la Empresa Cepromet Minera Porvenir S.A.C; Error! Marcador
no d	efinido.
	Figura 15 Flow sheet Planta Concentradora CEPROMET
	Figura 16 Diagrama del área de neutralización Cepromet Minera Porvenir S.A.C 633

Figura 17 Diagrama de flujo del área de neutralización Cepromet Minera Porvenir S.A.C
Figura 18 Diagrama del proceso de experimental
Figura 19 Flujograma de las pruebas de degradación
Figura 20 Gráfica de contorno de degradación versus peróxido de hidrógeno y tiempo
Figura 21 Optimización de variables para una degradación de cianuro al 99.8 % (0.7 ppm)
Figura 22 Gráfica de contornos de degradación versus hipoclorito de sodio y tiempo. 866
Figura 23 Optimización de variables para una degradación de 99.8% (0.7 ppm) 877
Figura 24 Diagrama de Pareto de degradación versus peróxido de hidrógeno y tiempo
911
Figura 25 Grafica de interacción para degradación (%)
Figura 26 Gráfica de superficie de degradación H2O2 Y NaClO
Figura 27 Grafica de contorno de degradación H2O2 Y NaClO Y TIEMPO 944
Figura 28 Grafica de contorno de degradación H2O2 Y NaClO Y TIEMPO
Figura 20 Grafica de contorno de degradación H2O2 Y NaClO Y TIEMPO 966
Figura 30 Optimización de variables de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y
tiempo

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación del Cianuro
Tabla 2 Propiedades físicas del Peróxido de hidrogeno    23
Tabla 3 Propiedades Físicas del Hipoclorito de Sodio    27
Tabla 4 Propiedades del Ácido Caro
Tabla 5 Cuadro Comparativo de los Procesos de Degradación por Oxidación del Cianuro
39
Tabla 6 Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de
Actividades Minero – Metalúrgicas
<b>Tabla 7</b> Operacionalización de Variables e Indicadores    55
Tabla 8 Niveles máximos y mínimos de las variables de peróxido de hidrógeno y tiempo
<b>Tabla 9</b> Distribución de ensayos y resultados del peróxido de hidrogeno Vs el tiempo . 75
<b>Tabla 10</b> Niveles máximos y mínimos de las variables: hipoclorito de sodio y tiempo 76
<b>Tabla 11</b> Distribución de ensayos y resultados del peróxido de hidrogeno Vs el tiempo 76
Tabla 12 Niveles máximos y mínimos de las variables de peróxido de hidrógeno,
hipoclorito de sodio y tiempo
Tabla 13 Variables en escala natural y codificada con replicas en el centro
<b>Tabla 14</b> Distribución de ensayos y resultados del peróxido de hidrogeno Vs el tiempo 83
Tabla 15 Distribución de ensayos y resultados de la degradación con hipoclorito de sodio
Tabla 16 Resumen de ensayos y resultados  88

Tabla 17 Coeficientes codificados	89
Tabla 18 Análisis de varianza	89
Tabla 19 Resumen de las dosificaciones	98
Tabla 20 Resumen de ensavos y resultados	99

#### **SIMBOLOGIA**

ASTM: American Society for Testing and Materials

ClCN: Cloruro de Cianógeno

 $CN^-$ : Ion Cianuro

g/l : Gramos por litro

 $H_2O_2$ : Peróxido de Hidrogeno

 $H_2SO_5$ : Ácido peroximonosulfurico

HCN: Cianuro de Hidrogeno o acido cianhídrico

KCN: Cianuro de potasio

*KI* : Yoduro de potasio

*LMP* : Límite máximo permisible

mg/l: Miligramo por litro

MINAM: Ministerio del Ambiente

NaCl: Cloruro de Sodio

*NaCN*: Cianuro de Sodio

*NaClO*: Hipoclorito de sodio

OEFA: Organismo de evaluación y fiscalización ambiental XVII

OMS: Organización mundial de la salud

ORP: Potencial oxidación - reducción

pH : Potencial Hidrogeno

ppm: Partes por millón

% : Porcentaje

## INTRODUCCIÓN

La extracción de metales preciosos a partir de minerales de oro por parte de la industria minera suele tener un impacto en el medio ambiente debido al uso de cianuro, un reactivo utilizado para disolver el oro. Este reactivo se ha utilizado durante décadas debido a sus ventajas económicas y facilidad de uso. Estos reactivos suelen producir grandes cantidades de residuos sin tratar en su gran mayoría. (Aguilar, 2015)

El trabajo de investigación actual propone un método de tratamiento que puede degradar el cianuro en las aguas residuales agitadas de CEPROMET Minera Porvenir S.A.C, lo que ayudará a controlar y mitigar una de las principales fuentes de contaminación de la minería del oro.

A diferencia de otros compuestos tóxicos, el cianuro es degradable. Para ello se pretende utilizar hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno para obtener compuestos menos tóxicos que puedan estar dentro de los límites permisibles de las normas nacionales e internacionales. Este estudio presenta una alternativa tecnológica para la degradación de cianuros, como el hipoclorito de sodio y/o el peróxido de hidrógeno. (Carranza López y Zambrano Crespín, 2014)

**El primer capítulo,** proporciona una descripción del planteamiento y la formulación del problema, trata de la justificación de la investigación y sus objetivos de la investigación.

El segundo capítulo, construye el marco teórico conceptual de investigación, desarrollando los antecedentes de investigación, bases teóricas, las definiciones de la terminología básica, considerando el marco legal y estadísticas aplicadas.

El tercer capítulo, considera las hipótesis generales y específicas que sustentan posibles soluciones al problema de investigación, teniendo en cuenta las variables y su operacionalización.

**El cuarto capítulo**, corresponde a los métodos y alcance de la investigación, incluye el diseño de investigación, tipo de investigación y el alcance. Se explica la población, muestra de la investigación, los métodos y herramientas de recolección, procesamiento y análisis de datos.

**El quinto capítulo**, presenta resultados obtenidos de los experimentos, tomando muestras detalladas, se determinó la dosis de cianuro de sodio, se realizaron pruebas preliminares y pruebas de degradación del líquido residual utilizando hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno.

**Sexto capítulo**, analiza los resultados y evalúa los resultados mediante los gráficos proporcionados el software MINITAB.

Finalmente se presenta, las referencias bibliográficas utilizadas de investigación, junto a los anexos.

## **CAPÍTULO I**

# Planteamiento del problema

# 1.1. Situación problemática

La empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C., es una planta de beneficio que procesa minerales de oro, cuya capacidad es 10 TM/día, extrae oro mediante el proceso de lixiviación con el fin de obtener una solución rica en oro y posteriormente llevar a cabo su adsorción y electrodeposición, estos procesos implican de manera inevitable la generación de efluentes con niveles notables de cianuro. Esta situación presenta un desafío desde una perspectiva ambiental. Actualmente, la empresa recurre a la degradación del cianuro mediante el uso de ácido caro, el proceso aún deja una concentración residual de 25.2 ppm de cianuro total, teniendo una concentración inicial de 930 ppm. No obstante, este método conlleva diversas desventajas, como su alto costo, manejo, almacenamiento delicados y fiscalización de los mismos reactivos. Por ende, se plantea la necesidad de alternativas más eficiente.

La propuesta es emplear tanto el hipoclorito de sodio como el peróxido de hidrógeno para optimizar la degradación, la cual representa una potencial solución a esta problemática. Estos reactivos poseen ventajas notables, incluyendo costos más bajos, manipulación y almacenamiento más seguros, y una potencial reducción en la generación de subproductos peligrosos. Sin embargo, es crucial investigar la efectividad de esta alternativa en las condiciones específicas de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C.

Por lo tanto, la tesis se enfoca en abordar este desafío, proponiendo una metodología de degradación de cianuro con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno se ajuste a las necesidades y operaciones de la empresa minera.

#### 1.2. Formulación del Problema

El impacto ambiental por el uso del cianuro en la minería se da a largo y corto plazo, razón por el cual se han establecido normas estrictas que rigen y controlan las descargas de los efluentes líquidos de todas las actividades minero metalúrgicos.

En el caso del cianuro, este debe estar por debajo de 0.8 ppm promedio anual el Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM "Aprueban Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividad Minero — Metalúrgicas" Tabla 6. Uno de los instrumentos utilizados para el control de significativas cantidades de cianuro son los piezómetros, los cuales captan los líquidos filtrados que posteriormente son llevados para un análisis en determinados tiempos.

Actualmente en la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C., se emplea el método con ácido caro para degradar cianuro total. Dicho método eleva los costos operativos, por lo que planteamos emplear el método de la cloración alcalina y oxidación, que puede ser más eficiente y de menor costo, posibilitando mejorar la rentabilidad de la empresa.

En tal sentido, el proyecto realiza innovación tecnológica para la optimización del tratamiento y costes de los efluentes cianurados, de manera que, las concentraciones de cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C., disminuyan y no haya problemas de salud ni contaminación al medio ambiente.

#### 1.2.1. Problema General

¿La aplicación del hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno logrará degradar el cianuro total en los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles?

## 1.2.2. Problemas Específicos

- ¿Cuál será la cantidad de dosis óptima peróxido de hidrógeno para degradar el cianuro total en los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo los límites máximos permisibles del promedio anual?
- ¿Cuál será la cantidad de dosis optima de hipoclorito de sodio para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo los límites máximos permisibles del promedio anual?
- 3 ¿Cuál será el tiempo óptimo para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles del promedio anual?

#### 1.3. Justificación

#### 1.3.1. Conveniencia

La investigación está orientada a la degradación del cianuro total del efluente de lixiviación de oro, no solo con el propósito de cumplir con las normativas ambientales; sino también, para neutralizar los efluentes y reutilizar en posteriores procesos de la planta metalúrgica y subproductos de estos. Además, una de las conveniencias más importantes porque otorga bienestar de salud, seguridad a los colaboradores de la empresa.

#### 1.3.2. Relevancia social

El problema de la contaminación en CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por la actividad de procesos metalúrgicos, revela una situación sumamente preocupante; por la empresa que está situada dentro de la población y esto afecta directamente a las personas del lugar e indirectamente a los vecinos del lugar. Por ende, el presente proyecto se justifica plenamente, dando a la empresa un compromiso con la sociedad y además con las normas peruanas que rigen la utilización del cianuro, logrando un desarrollo sostenible comenzando por el bienestar social, seguidamente de la preservación del medio ambiente y finalmente el crecimiento económico.

#### 1.3.3. Relevancia tecnológica

Técnicamente, esto puede reducir la concentración de cianuro en las aguas residuales de lixiviación de oro a menos de 1 ppm. La descomposición del cianuro por oxidación con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno es una alternativa tecnológica muy eficaz ya que es de fácil manipulación, control de dosificación, y tiempo de degradación; además de bajo coste de operación, siendo más eficiente que el método de degradación con Ácido Caro, tecnología que se aplica actualmente en la empresa Cepromet Minera Provenir S.A.C.

#### 1.3.4. Valor teórico

La investigación tiene un gran valor teórico para futuras investigaciones, debido a que se complementarán y actualizarán conocimientos e información, así como la sinergia entre los dos métodos de degradación por oxidación, hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno, donde se logrará entender el comportamiento y la relación entre ambos métodos. Producto de estas investigaciones se generarán conocimiento de la aplicación de este método para los interesados en el estudio de la degradación del cianuro.

#### 1.3.5. Utilidad metodológica

El trabajo de investigación se centra en reforzar el concepto sobre la aplicación de este método, interpretación de variables, relación entre ellas, además de ello desarrollar mejoras en la forma de experimentar, análisis de datos, para tener una concepción clara de cómo tratar más adecuadamente los efluentes de lixiviación del oro.

## 1.4. Objetivos

#### 1.4.1. Objetivo General

Degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles del promedio anual aplicando hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno.

## 1.4.2. Objetivos Específicos

- Determinar la cantidad de dosis óptima de hipoclorito de sodio para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles del promedio anual.
- Determinar la cantidad de dosis de peróxido de hidrógeno para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles del promedio anual.
- Determinar el tiempo óptimo para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles.

### **CAPÍTULO II**

#### Marco Teórico

#### 2.1. Antecedentes

#### 2.1.1. Antecedentes Internacionales

Ortega Maldonado, D. G. (2014) Universidad Técnica de Machala Ecuador. Estudio de la degradación del cianuro utilizando peróxido de hidrógeno en los efluentes del proceso de cianuración de la empresa MINESADCO S.A. ubicada en el sitio el Pache, Cantón Portovelo, Provincia de el Oro. Tesis de Investigación. Tuvo como objetivo la evaluación de los parámetros óptimos para la degradación del cianuro. Se aplico el arreglo factorial  $2^3$  como diseño experimental (dos factores y tres nivele para cada factor) Concluyendo que: el mejor tratamiento para el efluente estudiado un exceso estequiométrico de 125% de  $H_2O_2$ , siendo la relación molar (para oxidar 9,61 mol CN $^-$  libre se añade 0,023 mol  $H_2O_2$  y 0,000641 mol  $CuSO_4$ . 5  $H_2O$ ); con agitación constante por 15 minutos; donde la concentración de cianuro libre fue < 1 mg/l CN $^-$  libre que estipula la legislación ecuatoriana como límite permisible. (Ortega Maldonado, 2014)

La investigación nos da a conocer otro método de trabajo en cuanto a la dosificación en el que podemos realizar dicha intervención en forma de exceso estequiométrico.

Diaz Durango, L. K.; Pérez Mendoza, L. V. (2016) Universidad de Córdova Colombia. Tratamiento de lodos provenientes de la neutralización de cianuro en el proceso de beneficio de oro en el sur del Departamento de Bolívar – Colombia. Esta investigación tuvo como objetivo general la neutralización del cianuro mediante la aplicación del ácido clorhídrico y el peróxido de hidrógeno, para ello se realizó la identificación sistemática asegurando un muestreo homogéneo, elaborado un patrón de muestreo de rejilla rectangular de 0.4 m³ en cada pila, obteniendo como resultado una degradación del 94 % de cianuro con la aplicación del ácido clorhídrico 6 M, y 1.2 g de peróxido de hidrógeno por 2.3 g de cianuro libre. (Diaz Durango & Pérez Mendoza, 2016)

El aporte de la mencionada investigación nos ayuda con la sinergia del ácido clorhídrico y el peróxido de hidrógeno; si bien es cierto, nuestra investigación aplica el hipoclorito de sodio lo cual el ácido clorhídrico se aproxima para la utilización de dicho componente como agente oxidante.

Ascuña R., Víctor B., Zela O., Javier G.; Bolaños S., Héctor G.; Mamani C., Pedro L.; Huamani B., Roberto P.; Huanca Z., Paul K. (2018), de la revista Boliviana de Química. Tratamiento de soluciones de cianuro y precipitación de metales cianicidas por reacción con peróxido de hidrógeno y soda caustica, el método Perso; obtención de lodos económicamente útiles. Tuvo como objetivo la degradación del cianuro mediante el método Perso, para reutilizar el agua de los relaves de oro en lugar de agua dulce. El diseño experimental hexagonal, implica una serie de pruebas de concentraciones molares de peróxido y soda caustica, tiempo (min) frente a las concentraciones de cianuro total, así como de cobre y plata. Concluyendo el proceso es efectivo para pH 11 - 12, por la coloración de la solución de cianuro es un indicador de buena desintoxicación de cianuro y remoción de metales. Teniendo en cuenta concentración inicial de 100 ppm de  $CN^-$ , pH = 8 - 9 y relación molar  $(H_2O_2 + NaOH) / (CN^-) = 12:1$  es posible conseguir una concentración final de 0.8 ppm de  $CN^-$ , 2 ppm de Cu, con un tiempo de oxidación de 35 minutos a  $25^{\circ}$ C. (Ascuña R., y otros, 2018)

En el estudio anterior, aprendimos que la soda cáustica reacciona con el peróxido de hidrógeno más rápido que la oxidación mejorada (Oxigeno single) o cuando se usa sola en la misma proporción molar oxidante/CN, lo que contribuyó en gran medida a nuestra investigación.

Barrientos, J. C. Medina, J. D. (2018) Universidad EAFIT Medellín Colombia. Estudio de la reacción de oxidación química de Cianuro para el tratamiento de aguas residuales de una Empresa Minera. Artículo Científico. Cuyo objetivo fue la evaluación de la reacción de oxidación química de Cianuro  $(CN^-)$  por peróxido de hidrógeno  $(H_2O_2)$  catalizado con sulfato de cobre  $(CuSO_4)$  en una empresa minera de Antioquia, Colombia. Cuyo objetivo es encontrar la dosificación viable de las sustancias en el sistema de detoxificación. Se efectuó un diseño de experimentos de factorial completo con relación entre las concentraciones del agente oxidante, catalizador y tiempo de reacción. Obteniendo como resultado que, la remoción se logra en un máximo de 4 horas donde la velocidad de remoción se reduce a un 30%, además, la influencia del catalizador dosificado en  $CuSO_4$  afecta la reacción incrementando la velocidad hasta un 50% a las dosificaciones  $H_2O_2$ ) que logran remover el 100% del  $CN^-$ , las cuales fueron mayores de 1.5g: g $CN^-$ . (Barrientos & Medina, 2018)

Auquilla Arévalo, L. M.; Damián Vélez, C. I. (2019) Universidad Cuenca Ecuador. Reducción de cianuro de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno. Tesis de Investigación. Tuvo como objetivo reducir la concentración de cianuro de agua residual por oxidación con peróxido de hidrógeno, para cumplir con este parámetro de acuerdo con la normativa de calidad ambiental (Tulsma, 2015). Se realizo con un diseño experimental de factorial 2<sup>K</sup> con la finalidad de encontrar el proceso óptimo de degradación de cianuro libre en la muestra problema. Se llegó a la conclusión que:

- A una dosis de 97 ml/l en un tiempo de 4 horas a una agitación de 175 rpm, se logra la reducción o remoción del grado de 99.7 %.
- Los resultados del análisis de varianza mostraron que la variable más influyente para la descomposición del cianuro en las aguas residuales estudiadas fue la

relación peróxido de hidrógeno/cianuro, ya que la concentración total de cianuro disminuyó significativamente al aumentar la dosis de peróxido.

 El tiempo de retención también es un parámetro importante para la reducción de cianuro y requiere 4 horas para lograr resultados adecuados. Sin embargo, tomar más tiempo del recomendado puede aumentar los costos del tratamiento debido a un mayor consumo de energía. Deje que el agitador funcione por más tiempo. (Auquilla Arévalo &Damian Vélez, 2019)

Dicha investigación no aporta en la velocidad de agitación a la cual debemos experimentar, así mismo al grado máximo en el cual se puede degradar el cianuro en los efluentes cianurados.

#### 2.1.2. Antecedentes Nacionales

Anculle Quispe, F.; Puma Villanueva, S. S. (2015) Universidad Nacional de San Agustín Arequipa. Aplicación del método de oxidación química con peróxido de hidrógeno  $(H_2O_2)$  para la reducción del cianuro presente en los efluentes de la planta de beneficio Sotrami S.A.C Tesis de Investigación. El objetivo fue reducir la cantidad de cianuro en aguas residuales mediante oxidación química del peróxido de hidrógeno, donde se utilizó el análisis de varianza para analizar los resultados y se sacaron las siguientes conclusiones:

- Estudios cuantitativos y cualitativos de soluciones de cianuro mediante el método de metales traza ICP OES.
- El análisis por oxidación química usando peróxido de hidrógeno redujo el cianuro libre en solución a 0,3 y 0,21 ppm con 84 ml de peróxido de hidrógeno en 7,2 horas.
- La prueba de desintoxicación de aguas residuales se realiza a nivel de banco de pruebas, es decir, se utiliza un volumen de muestra de 20 litros de efluente y se toma una muestra adecuada para su análisis. (Anculle Quispe & Puma Villanueva, 2015)

 El aporte de esta tesis se centra en la cantidad de dosis y el tiempo aplicado del agente oxidante "peróxido de hidrógeno".

Aguilar Huaylla, F. N. (2015) Universidad Nacional de San Agustín Arequipa. *Efecto del*  $H_2O_2$  y  $TiO_2$  en el proceso de detoxificación por fotocatálisis heterogénea de los efluentes de la *Empresa* CEPROMET *Minera Porvenir S.A.C.* Tesis de Investigación. El objetivo fue determinar la degradación de iones cianuro en aguas residuales mediante un método fotocatalítico heterogéneo a escala de laboratorio utilizando radiación solar (UV) como degradador, peróxido de hidrógeno como oxidante y dióxido de titanio como acelerador. Reacción de degradación. El diseño experimental utilizado fue un diseño factorial  $2^k$  con replicación en el punto medio, lo que permitió probar relaciones lineales entre variables y respuesta, así como la posible presencia de curvatura en el punto medio. La conclusión es la siguiente:

- El efecto del peróxido de hidrógeno es la variable más importante y se considera esencial para la degradación de iones de cianuro libres y complejos en procesos fotocatalíticos heterogéneos.
- El pH de la solución se mantuvo en 10, lo que aseguró que los contaminantes no se evaporaran a la atmósfera como HCN gaseoso, provocando errores en las tasas de degradación obtenidas. (Aguilar, 2015)

El aporte de la investigación, confirma que el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante efectivo para la degradación del cianuro libre y complejos, y debemos realizar la experimentación a valores cercanos de pH 10.

Cahuana Hancco, E. J. (2017) Universidad Nacional del Altiplano Puno. *Manejo ambiental* de efluentes del proceso de cianuración de oro en la planta de beneficio de la Corporación Minera Ananea S.A. Tesis de Investigación. El cual tuvo como objetivo, desarrollar un método adecuado

para minimizar el contenido de cianuro, para confrontar la toxicidad de los efluentes del proceso de recuperación del oro. Para el tratamiento de datos se utilizó las medidas de tendencia central estadístico como la desviación estándar, varianza e intervalos de confianza, concluyendo que:

- El proceso de degradación de cianuro utilizando peróxido de hidrógeno fue más eficiente que otras pruebas experimentales realizadas para nuestro propósito. Este proceso permite el tratamiento del cianuro total, cianuro libre, hasta valores por debajo del límite máximo permisible (0,020 ppm de cianuro total), que está muy por debajo del límite máximo permisible especificado en el D.S. N° 010-2010-MINAM.
- Según los resultados obtenidos en laboratorio, la mejor tasa de degradación lograda en 1 hora es en promedio 99,5% en el tratamiento de esta agua residual, cuanto mayor sea el tiempo de residencia, que puede ser superior a 4 horas, mejor será el efecto. (Cahuana, 2017).

La mencionada investigación nos afirma que la utilización del peróxido de hidrógeno es más eficiente que los demás métodos, además, nos da un alcance del porcentaje de degradación óptimo a un periodo de una hora.

López Otiniano, C. J. (2018) Universidad Nacional de Trujillo. Determinación del tiempo de agitación y volumen óptimo del peróxido de hidrógeno en la degradación del efluente cianurado de la planta de tratamiento de aguas de la empresa Consorcio Minero Horizonte. La investigación tuvo como objetivo determinar el tiempo de mezclado y el volumen óptimo de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>) para la degradación de cianuro de aguas residuales de la planta potabilizadora de Consorcio Minero Horizonte. Se utilizó un diseño experimental completamente al azar y se sacaron las siguientes conclusiones:

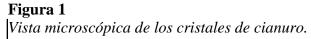
- El tiempo de agitación y la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno requerida para descomponer eficientemente el efluente de cianuro en la planta potabilizadora de Consorcio Minero Horizonte son: 225 minutos y 2,0 mL, respectivamente.
- Para Consorcio Horizonte, la rentabilidad de utilizar la división del peróxido de hidrógeno ahorró \$0,18 por cada m³ de aguas residuales con cianuro tratadas en su planta potabilizadora (reducción del 9,78%). (López Otiniano, 2018)

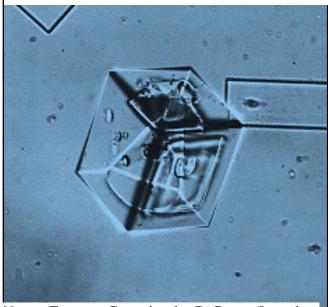
El aporte de la mencionada investigación es la reducción de costos del tratamiento, el cual nos sirve de antecedente como un método con una justificación económica relevante.

#### 2.2. Bases Teóricas

#### **2.2.1.** Cianuro

Cianuro es un término general con el que podemos nombrar o referirnos a un grupo de compuestos inorgánicos cuya cristalización se muestra en la Figura 1 y que se caracterizan por la presencia de átomos de carbono y triples enlaces entre átomos de carbono. Nitrógeno, pero los compuestos orgánicos con este triple enlace se denominan "nitrilos". Es un compuesto potencialmente letal que actúa rápidamente sobre el sistema respiratorio y su toxicidad depende esencialmente de la concentración y de la concentración y se encuentra en diferentes estados en el medio ambiente, gas o liquido (forma libre), acuoso o en forma de cristales (forma compleja). (The International Cyanide Managent Code, 2021)





*Nota.* Fuente: Cortesia de DuPont (Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001)

Química del Enlace Triple

El carbono y nitrógeno, son elementos químicos de mayor abundancia, el fenómeno de este enlace tripe ocurre de la siguiente forma:

La estructura contiene un enlace  $\sigma$  (sigma), dos enlaces  $\pi$  (pi) y dos orbitales anti enlazantes desocupados. Los dos primeros orbitales están ocupados por el máximo número de electrones, mientras que los orbitales restantes están vacíos y/o disponibles. Debido a que los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ (1+2) están llenos de electrones, el cianuro actúa como un pseudohalógeno. Gracias a la hibridación del átomo de carbono, se puede formar este triple enlace como se aprecia en la figura 2, y a la vez da paso a la facilidad de formar compuestos complejos especialmente con los metales de transición debido a que presenta orbitales vacíos. Por otro lado, este enlace triple es débil que puede romperse con facilidad y haciendo que este sea más reactivo. (Departamento Estrella Campos, 2020)

Figura 2
Enlace Triple del ion Cianuro.

2.2.1.1. Clasificación

*Nota.* Fuente: Adaptado del sitio web (Departamento Estrella Campos, 2020)

#### del Cianuro

Los efluentes residuales que

son generados por las plantas dedicadas a la extracción de oro y plata o de los laboratorios metalúrgicos de investigación, contienen una gran variedad de compuestos y derivados de cianuro, los cuales son clasificados en tres grupos:

- Cianuro libre
- Cianuro compuesto
- Órganocianuros

De la asociación de estos tres grandes grupos se crea el término "cianuro total", que es la presencia del cianuro en todas sus formas existentes en una solución acuosa. Aprovechando la química de estos tres granes grupos podemos comprender el comportamiento del cianuro total frente al medio ambiente y así mismo a la seguridad. (Sacher, Vittor, & Infante, 2010)

#### a) Cianuro Libre

El término "cianuro libre" describe al anión cianuro  $(CN^-)$  que fácilmente se disuelve en agua y en ácido cianhídrico (HCN) que se encuentra en forma gaseosa o disuelta en agua.

Los cristales de cianuro de sodio se disuelven en agua para formar cationes de sodio y aniones de cianuro. Este anión cianuro se combina con iones de hidrógeno para formar una molécula neutra de ácido cianhídrico. Este fenómeno ocurre mediante la siguiente reacción:

$$NaCN \leftrightarrow Na^+ + CN^-$$
 Rx. (2-1)

$$CN^- + H^+ \leftrightarrow HCN$$
 Rx. (2-2)

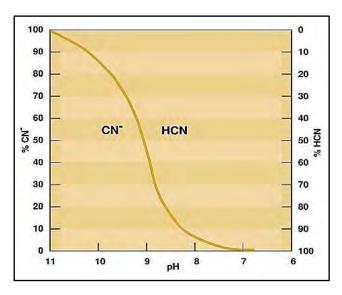
La cantidad de concentración tanto del anión cianuro como el ácido cianhídrico en solución acuosa, depende de la concentración o presencia de iones hidrógeno. A un potencial de hidrogeno de 8 casi todo el cianuro libre se presenta como ácido cianhídrico, esta molécula neutra tiene una presión de vapor relativamente alta y que a condiciones normales este volatiliza rápidamente, dando lugar a la concentración de cianuro en la solución disminuye. Por otro lado, un pH superior a 10,5 provoca una falta de iones de hidrógeno, por lo que casi todo el cianuro libre se encuentra en forma de aniones de cianuro. Sin embargo, en condiciones normales de presión y temperatura, la concentración de ambos es aproximadamente igual a 9,4, como se muestra en la Figura 3.

Estas dos formas de cianuro libre son consideradas como cianuros que presentan un elevado grado de toxicidad. La acción de volatilización del ácido cianhídrico produce compuestos benignos debido a la interacción con el aire y estos controlan las concentraciones de cianuro libre en los efluentes cianurados. Sin embargo, hay una carencia de cianuro en la solución, la cual es una desventaja dentro de la planta de extracción de oro.

Entonces, los operadores optan por mantener el pH a valores aproximados de 10.5 para evitar la volatilización y preservar la concentración del cianuro en la solución de acuerdo con el

equilibrio que se aprecia en la figura 3. Además, se reduce el riesgo de inhalación por parte de los trabajadores en ambientes cerrados. (Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001)

**Figura 3** *Equilibrio de CN/HCN con el pH.* 



Nota. Puente: (Cianuro Compuesto)

Dentro de esta clasificación definiremos varios tipos de cianuro, las cuales se caracterizan por su solubilidad y disociación.

## Compuestos Simples

El comportamiento pseudohalógeno del cianuro hace que forme sales con los alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición como se da conocer en la tabla 1.

Las sales formadas con los alcalinos y los alcalinotérreos, son compuestos que fácilmente se solubilizan en el agua, desprendiéndose un catión y un anión cianuro. Por ejemplo, los más comunes son: NaCN, KCN,  $Ca(CN)_2$  y  $Hg(CN)_2$ .

Sin embargo, las sales formadas con los metales de transición excepto el mercurio, son compuestos relativamente solubles, así como:  $Zn(CN)_2$ ,  $Cd(CN)_2$ ,  $Cu(CN)_2$ ,  $Ni(CN)_2$  y AgCN.

## Compuestos Complejos

Son compuestos formados por un alcalino y un metal transición o un alcalinotérreo y un metal de transición, en este caso estos compuestos al solubilizarse en agua se desprende un catión y un anión que contiene ion cianuro (anión radical complejo) como se observa en la tabla 1.

Estos aniones radicales complejos pueden ser débiles, los químicos en cianuro usan el término "cianuro disociable en ácido débil o cianuro WAD (Weak Acid Dissociable)", son compuestos cianurados que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, usualmente a pH 4.5 y esto son:  $Zn(CN)_4^{-2}$ ,  $Cd(CN)_3^{-1}$  y  $Cd(CN)_4^{-2}$  y moderadamente fuertes como:  $Cu(CN)_2^{-1}$ ,  $Cu(CN)_3^{-2}$ ,  $Ni(CN)_4^{-2}$  y  $Ag(CN)_2^{-1}$ .

Por otro lado, también hay aniones radicales complejos fuertes o también llamados "cianuros disociables en ácido fuerte o cianuros SAD (Strong Acid Dissociable)", son compuestos cianurados resistentes al ataque de un ácido débil, pero a un pH cercano a 2 estos cianuros se disocian en presencia de un ácido fuerte, y estos son:  $Fe(CN)_6^{-4}$ ,  $Co(CN)_6^{-4}$ ,  $Au(CN)_2$  y  $Fe(CN)_6^{-3}$ .

# c) Órganocianuros

Son compuestos orgánicos que contienen el triple enlace entre un átomo carbono y un átomo de nitrógeno, también son llamados nitrilos. A condiciones especiales estos pueden liberar iones cianuro, comportándose como un cianuro complejo simple. Por ejemplo, podemos mencionar a las cianhídricas (R1C(OH)CN) y los glucósidos cianogénicos (R1R2C(OR3)CN). También existen otros órganocianuros, como el acrilonitrilo ( $CH_2CHCN$ ) y el acetonitrilo ( $CH_3CN$ ), que se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, mostrando una capacidad que carecen los cianuros inorgánicos. (Fernandéz Pérez, 2007)

**Tabla 1** *Clasificación del Cianuro* 

Clasificación del Cianuro			
Cianuro libre	$CN^-$ , $HCN$		
Cianuro compuesto			
Compuesto simple	$NaCN, KCN, Ca(CN)_2, Hg(CN)_2, : Zn(CN)_2,$		
	$Cd(CN)_2$ , $Cu(CN)_2$ , $Ni(CN)_2$ y $AgCN$		
Compuesto complejo			
Complejo débil	$Zn(CN)_4^{-2}$ , $Cd(CN)_3^{-1}$ y $Cd(CN)_4^{-2}$		
Complejo medio	$Cu(CN)_2^{-1}$ , $Cu(CN)_3^{-2}$ , $Ni(CN)_4^{-2}$ y $Ag(CN)_2^{-1}$ .		
Complejo fuerte	$Fe(CN)_{6}^{-4}$ , $Co(CN)_{6}^{-4}$ , $Au(CN)_{2}$ y $Fe(CN)_{6}^{-3}$		

Nota. Fuente: Elaboración Propia

## 2.2.1.2. Compuestos Derivados del Cianuro

#### a) Cianato

Existen dos casos en el cual se forma este producto (*CNO*<sup>-</sup>), uno de ellos ocurre durante el procesamiento de minerales con la reacción entre un anión cianuro y un catión metálico, el otro caso ocurre durante el tratamiento de efluentes cianurados utilizando un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito.

En determinadas circunstancias la formación de cianato a partir de un mineral carbonatado como es el caso del carbonato cúprico puede ser explicada mediante la siguiente reacción química:

$$2CuCO_3 + 7NaCN + 2NaOH \Rightarrow 2Na_2Cu(CN)_3 + 2Na_2CO_3 + NaCNO + H_2O$$
 Rx. (2-3)

Por otro lado, al hidrolizarse el cianato, produce ion amonio:

$$CNO^{-} + H^{+} + 2H_{2}O \Rightarrow HCO_{3}^{-2} + NH_{4}^{+}$$
 Rx. (2-4)

Este mecanismo de descomposición del cianato es la única información acerca de su destino final investigado en la actualidad.

#### b) Tiocianato

Este producto ( $SCN^-$ ), se forma a partir de la reacción entre el cianuro, oxígeno y sustancias que contiene azufre. Uno de los casos particulares para la formación de este producto ocurre durante la aireación previa o mientras ocurre la lixiviación, puede describirse por la siguiente reacción:

$$2Cu_2S + 11NaCN + 2O_2 + H_2O$$
 
$$\Rightarrow 2NaCu(CN)_2 + 2Na_2Cu(CN)_3 + NaCNS + Na_2SO_4 + 2NaOH \qquad \text{Rx. (2-5)}$$

El tiocianato no es muy tóxico, pero debe controlarse debido a que este tiene la capacidad de degradarse en medios alcalinos desprendiendo cianuro, además si se utiliza el cloro para eliminar el cianuro, hay la probabilidad de formación de cloruro de cianógeno (*CNCl*), éste es un gas muy toxico y de muy baja solubilidad en agua.

#### c) Amonio

Como ya mencionamos, el caso particular de la formación del amonio  $(NH_4^+)$ , ocurre mediante la hidrólisis del cianato. Por otro lado, existe un caso de formación no directa, que es mediante la hidroxilación del propio cianuro durante la cianuración, que a niveles de pH habituales y a condiciones normales se forman compuestos como: amoniaco, ion carbonato, en el cual se aprovecha el amoniaco, debido a que en su estado libre existe en equilibrio con el ion amonio:

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 Rx. (2-6)

El amoniaco libre tiene la capacidad de formar complejos metálicos con el níquel y cobre. (F. Nava, E. Rodriguez, A. Salas, & R. Perez , 2007)

#### 2.2.1.3. Usos del Cianuro

Su fácil interacción con los elementos químicos y/o compuestos orgánicos e inorgánicos ha hecho que éste tenga un amplio campo de uso en el sector secundario o industrial.

El 80% de la producción total de cianuro es usado en la industria textil, como la elaboración de nylon y/o hilos sintéticos para la producción de todo tipo de prendas de vestir, también se usa en la industria farmacéutica para la elaboración de productos tales como laetril, nitroprusiato y vendas quirúrgicas cuya acción es reducir las cicatrices. Además, también son usados para la galvanoplastia y endurecimiento del acero.

Los otros 20%, son usados para la fabricación de la sal "cianuro de sodio" en forma de briquetas cuyo almacenamiento, manipulación y uso son fáciles y seguros. El 90% de estas briquetas son usadas en la industria minera para la extracción de metales, especialmente para la recuperación del oro. (Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001)

## a) Uso del Cianuro en la Extracción del Oro

La técnica de emplear cianuro en forma de sal (*NaCN*), surge a partir de tres factores. La primera, es la capacidad de resistencia del oro a la mayoría de los ataques químicos cuya excepción es el cianuro. La segunda, es de que en vista que los yacimientos reales de oro (yacimientos con alta ley) se están agotando, los productores explotan yacimientos de baja ley motivo por el cual se necesita la aplicación de una técnica eficaz para el tratamiento de dicho mineral. Por último, si bien es cierto que existen otras tecnologías para la extracción del oro de baja ley, estos son demasiados costosos, entonces se opta por la aplicación del cianuro. (Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001)

# 2.2.2. Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno  $(H_2O_2)$ , también llamado agua oxigenada, es una sustancia química inorgánica manufacturada o artificial. Sin embargo, también se puede crear de forma espontánea o naturalmente en el aire, pero en pequeñas cantidades en estado gaseoso.

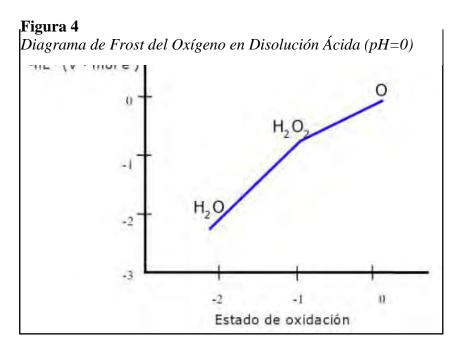
Fue identificado por el químico farmacéutico francés Louis Jacques Thénard en 1818, quien preparó dicha sustancia llamándolo por primera vez "agua oxigenada". (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades "ATSDR", 2002)

## 2.2.2.1. Características del Peróxido de Hidrógeno

- Liquido ligeramente viscoso e incoloro con un olor penetrante similar al ozono y un sabor amargo.
- Es una sustancia inestable que se descompone en oxígeno y agua por medio del calentamiento o exposición a la luz solar, es por ello que se almacena en recipientes opacos.
- A elevadas concentraciones, este se considera un potente oxidante que puede causar combustión al contacto con una materia orgánica. (Chemicals, 2015)

# 2.2.2.2. Química del Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es una molécula polar formada por dos átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno, en vista de que es una molécula de agua oxidada esta sustancia tiene propiedades muy diferentes al agua. Además, es una sustancia susceptible a la descomposición debido que numerosas sustancias como los metales de transición, óxidos metálicos y álcalis que actúan como potentes catalizadores para su descomposición debido a su inestabilidad. En la figura 4 se muestra la inestabilidad del peróxido de hidrógeno:



*Nota*. Fuente: (Aguilar Muñoz & Duran torres, 2011)

En la figura 4, observamos en el diagrama la instabilidad termodinámica del peróxido de hidrógeno, debido a que este se encuentra por encima de la línea que une las especies en las cuales se descompone el peróxido de hidrógeno, como se muestra en la siguiente reacción:

$$H_2 O_{2(ac)} \rightarrow H_2 O_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$
 Rx. (2-7)

Esta es una reacción de desproporción redox, fenómeno en el cual ocurre la oxidación y reducción en simultaneo del oxígeno contenido en la molécula del peróxido de hidrógeno. (Aguilar Muñoz & Duran torres, 2011)

## 2.2.2.3. Propiedades físicas del Peróxido de Hidrógeno

En condiciones normales, el hidrógeno es un gas inflamable, incoloro, inodoro e insípido. De hecho, el hidrógeno es la sustancia más inflamable y tiene las propiedades físicas que se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2** *Propiedades físicas del Peróxido de hidrogeno* 

Propiedades Físicas				
Apariencia, olor y estado físico	Líquido incoloro con ligero olor			
Gravedad específica	1.2 a 20°C			
Punto de ebullición	141 °C			
Punto de fusión	-11 °C			
Densidad relativa de vapor	1			
Presión de vapor	18.3 a 30 °C			
Viscosidad	1.245 a 20 °C			
pН	5.1			
Solubilidad	Soluble en agua y alcohol			

Nota. Fuente: Elaboración propia.

# 2.2.2.4. Obtención del Peróxido de Hidrógeno

La técnica que utilizó el químico farmacéutico francés Louis Jacques Thénard, fue mediante el ataque del ácido nítrico al peróxido de bario. Luego este proceso se mejoró, usando el ácido clorhídrico y la adición del ácido sulfúrico precipitando de esta manera el sulfato de bario. Este proceso se utilizó desde los noventa del siglo XIX hasta a mediados del siglo XX.

Sin embargo, en la actualidad se obtiene mediante el uso de un compuesto orgánico aromático derivado del antraceno llamado "antraquinona" motivo por el cual este método lleva el nombre de "proceso antraquinona", que consta de cuatro etapas:

#### a) Hidrogenación

La antraquinona pasa a través de un hidrogenerador que está cargado de hidrógeno, alúmina y paladio en pequeña proporción que sirve como catalizador. En esta etapa se requiere agitación permanente a una temperatura promedio de 45 °C.

## b) Filtración

La hidrogenación produce dos subproductos alquinos alquiloantrahidroquinona y la tetrahidroalquilantrahidroquinona, este último se elige para eliminar las trazas de paladio.

#### c) Oxidación

En esta etapa se oxida la solución filtrada obteniendo el peróxido de hidrógeno, pero con una pureza muy baja.

## d) Extracción y Purificación

Se realiza mediante la extracción liquido – liquido en columna, en el cual el agua fluye por la columna mientras la solución de baja pureza es bombeada, luego el agua llega al fondo del extractor con una considerable concentración entre 25 y 30% en peso, que seguidamente se purifica por destilación al vacío obteniendo una concentración de peróxido de hidrógeno del 30% la cual finalmente es estabilizado y almacenado. (Bolivar, Peróxido de hidrógeno (H2O2): estructura, propiedades, usos, obtención, 2019)

# 2.2.2.5. Usos y Aplicaciones

En la industria la aplicación del peróxido de hidrógeno se da a concentraciones superiores al 30% las cuales se usan para el blanqueamiento de papel, algodón y telas, así mismo para la elaboración de fármacos como para la desinfección de heridas y enjuagues bucales.

En la industria aeroespacial se hace uso del peróxido de hidrógeno a una concentración del 90%, la cual se usa como combustible en los motores de cohetes.

A una concentración del 6% es recomendable para el uso terapéutico como agentes microbianos, agentes oxidantes y otros propósitos médicos. Finalmente, a una concentración del 3% se aplican para la elaboración de productos de limpieza y desinfección doméstica. (Bolivar, Peróxido de hidrógeno (H2O2): estructura, propiedades, usos, obtención, 2019)

#### 2.2.3. Hipoclorito de Sodio

El hipoclorito de sodio (NaClO) también conocido como "blanqueador de cloro", "blanqueador de sodio" o técnicamente como "licor de Javel". Es una sal ternaria e inorgánica

estable a pH básico. Comercialmente se encuentra en solución acuosa, que al contacto con el agua este se comporta como cloro gaseoso, además esta disolución en agua es comúnmente llamada "lejía".

En 1774 el químico sueco Carl Wilhelm Scheele descubridor del cloro fue el primero en notar las propiedades en contacto con el agua. Sin embargo, a inicios del siglo XIX, el hipoclorito de sodio fue identificado por el médico francés Pierre François Percy y el farmacéutico Antoine Germain Labarraque, quienes hicieron la sustitución del potasio por el sodio, para luego hacer un estudio minucioso de las propiedades del hipoclorito de sodio. (Bolivar, Hipoclorito de sodio (NaClO), 2021)

## 2.2.3.1. Características del Hipoclorito de Sodio

- Tiene un color ligeramente verde amarillento muy diferente al cloro mismo, pero tiene el olor característico del cloro.
- Potente oxidante rápida acción y económica.
- Al ser una sal, se descompone fácilmente en contacto con el aire.
- Las concentraciones en las que se puede encontrar el hipoclorito de sodio en el comercio se dividen en dos grandes grupos: con cloro activo superior al 10% e inferior al 10%.
   (Estrela, y otros, 2002)

# 2.2.3.2. Química de Hipoclorito de Sodio

Como ya mencionamos el hipoclorito de sodio es una sal ternaria, esta sal se forma a partir del ácido hipocloroso (HClO), donde el hidrogeno fue reemplazado por el catión  $Na^+$ . El hipoclorito de sodio está formado por un anión de  $ClO^-$  y un catión  $Na^+$ , estos iones están unidos por una atracción electroestática, razón por el cual son sensibles a la descomposición.

Su capacidad de ser potente oxidante se debe a que esta sal contiene cloro en estado de oxidación +1 y este átomo tiene la capacidad de aceptar o enlazar covalentemente con especies negativas (nucleofílicas). Sin embargo, para mantenerlo estabilizado se le hidrata generalmente con cinco moléculas de agua ( $NaClO.5H_2O$ ), de esta forma impide que el átomo de cloro sufra ataques nucleofílicos.

Por otro lado, a temperaturas elevadas esta sal se disocia en cloruro de sodio y clorato de sodio, como se muestra en la siguiente reacción química:

$$NaCl \rightarrow 2NaCl + NaClO_3$$
 Rx. (2-8)

Este fenómeno es aprovechado por la formación del clorato de sodio, que en contacto con una amida da lugar a la formación de la cloramina, este es un compuesto muy tóxico y explosivo. (Estrela, y otros, 2002)

# 2.2.3.3. Propiedades físicas del Hipoclorito de Sodio

En la tabla 3 se detalla las propiedades físicas.

**Tabla 3** *Propiedades Físicas del Hipoclorito de Sodio* 

Propiedades Físicas				
Apariencia, olor y estado físico	Líquido amarillo trasparente			
Gravedad específica	1.11 - 1.2 a 25°C			
Punto de ebullición	120 °C			
Punto de fusión	-6 °C			
Densidad relativa de vapor	No reportado			
Presión de vapor	17.5 a 20 °C			
Viscosidad	No reportado			
pH	11.0 - 13.0			
Solubilidad	Soluble en agua			

Nota. Fuente: Elaboración propia.

# 2.2.3.4. Obtención del Hipoclorito de Sodio

Desde su descubrimiento se ha buscado la obtención de grandes cantidades, lo cual uno de los métodos más simples consiste en la disolución de cloro en agua y/o soluciones de carbonato de sodio  $(Na_2CO_3)$  que con la acción del ácido hipocloroso (HClO) se liberan dióxido de carbono  $(CO_2)$ .

Otro de los métodos es a través del proceso electrolítico en el cual la salmuera es la materia prima, donde la molécula de cloro ( $Cl_2$ ) y el hidróxido de sodio (NaOH) generados por el cloruro de sodio y el agua a una agitación constante y eficiente producen NaClO:

$$Cl_{2(g)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O + Q(calor)$$
 Rx. (2-9)

Sin embargo, en la actualidad se usa un método mejorado llamado "Proceso Hooker", este método consiste pasar la molécula de cloro ( $Cl_2$ ) por una solución diluida y enfriada de hidróxido de sodio (NaOH) para finalmente formar el hipoclorito de sodio (NaClO) y cloruro de sodio (NaClO). (Bolivar, 2021)

### 2.2.3.5. Usos y Aplicaciones del hipoclorito de Sodio

Su potencial oxidante es aprovechado para el blanqueamiento de fibras textiles. Así mismo se usa como desinfectantes domésticos e industriales, pero a una concentración baja (5%).

Otro de los usos más comunes del hipoclorito de sodio, es para el tratamiento de aguas ya sea para potabilizarla para el consumo humano o en aguas residuales para la mitigación de olores bacterias y fungos.

Por otro lado, también es usado en la industria petrolera en la etapa de refinación.

Sin embargo, últimamente está siendo aplicado en la terapia de endodoncia, específicamente en el tratamiento de canal de raíz del diente, en el cual se aplica a una concentración de 0.5% para preservar la estructura del periodonto que es el tejido dental vital al disolver el tejido con células muertas (necrótico). (Bolivar, 2021)

## 2.2.4. Degradación del Cianuro

A pesar de usar compuestos químicos que crean o forman nuevos compuestos incluso más tóxicos, este grupo de tecnología es el más usado debido a su eficiencia. En este grupo de tecnología predominan los procesos de oxidación y cloración alcalina, cuyo propósito es convertir el cianuro a cianato, ya que éste es menos tóxico que el cianuro. Así podemos mencionar:

# 2.2.4.1. Degradación Natural

Como principal artilugio predomina la volatilización seguido de transformaciones atmosféricas químicas evidentemente menos tóxicas. Por otro lado, también existe el caso en que el cianuro puede ser adsorbido sobre las superficies de los minerales, algunos desechos de carbón orgánico, además de suelos en el cual actúan las bacterias que captan el cianuro mediante reacciones aeróbicas y anaeróbicas.

Este tipo de tratamiento es eco-amigable, sin embargo, debido a su cinética muy lenta, no es considerado como tecnología efectiva a nivel industrial. Otras de sus desventajas es la dependencia del factor geográfico, el cual es limitado por las condiciones climáticas. (Logsdon, Hagelstein, & Mudder, 2001)

## a) Volatilización

En este proceso, el primer paso es llegar al cianuro libre en forma de ácido cianhídrico (*HCN*). Este compuesto se encuentra en equilibrio a condiciones normales. Sin embargo, si se reduce el pH a menos de 8 este volatiliza fácilmente, debido a su baja temperatura de volatilización (26 °C).

Por otro lado, para lograr una óptima volatilización se debe aumentar la temperatura, incrementar la aireación, incrementar el área de exposición de la solución (poca profundidad) y por último el uso de catalizadores como el cobre o el carbón activado. (Paytan Espinoza, 2009)

#### b) Biodegradación

Este mecanismo de degradación se basa en la acción de microorganismos autóctonos y de algunas modificaciones simples medioambientales, así como el uso de nutrientes y aireación.

La biodegradación también es conocida como biooxidación, en donde se emplean organismos y microorganismos como: plantas, algas, hongos, levaduras y bacterias. Los mismos que toman al cianuro como fuente de nitrógeno, cuyo fenómeno es la "conversión metabólica" en el cual el cianuro se oxida a cianato.

Por otro lado, algunas de estas cepas bacterianas tienen la capacidad de transformar el cianuro directamente a dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y amoniaco ( $NH_3$ ). (Restrepo, Montoya , & Muñoz, 2006)

# c) Degradación Fotolítica

Este es un proceso que provoca reacciones de oxidación/reducción activando el proceso de transferencia de electrones mediante la aplicación de radiación electromagnética.

Durante este proceso ocurren dos situaciones: fotorreducción, que ocurre cuando el componente absorbente dona electrones a la sustancia, y fotooxidación, cuando el compuesto absorbente acepta electrones de otra especie donante. (*Arenas Oporto*, 2018)

# 2.2.4.2. Oxidación Química

Este grupo de métodos de degradación son más eficientes que la degradación natural, porque son capaces de destruir el cianuro, en cambio los que aplican métodos físicos y de adsorción "naturales" generan concentrados que necesitan tratamientos posteriores.

Dentro de este grupo, el método más antiguo es la cloración alcalina. Por otro lado, los más conocidos y usados actualmente son:  $SO_2/Aire$  (Proceso INCO) y oxidación con peróxido de hidrógeno.

# a) Degradación con Ácido Caro

El ácido Caro  $(H_2SO_5)$  es la mezcla entre el ácido sulfúrico  $(H_2SO_4)$  al 95% y el peróxido de hidrógeno al 50 - 60%. Se invento en el año 1898 por el químico alemán Heinrich Caro, razón por el cual lleva ese nombre, en la tabla 4 se muestran las propiedades físicas.

**Tabla 4** *Propiedades del Ácido Caro* 

Propiedades Físicas				
Apariencia	Incoloro, aceitoso y de olor fuerte			
Punto de fusión	-30.1 °C			
Punto de ebullición	281 °C			
Solubilidad en el agua	100%			
pН	<1			

**Densidad**  $1.7 \ m/mL \ a \ 25 \ ^{\circ}C$ 

Nota. Fuente: Elaboración propia.

Industrialmente este proceso se comienza a desarrollar desde a fines de la década de los noventa, usado como potente oxidante para los cianuros WAD's y SAD's, el cual es una gran ventaja frente a otros métodos de oxidación. No obstante, para la óptima acción de este método es necesario el uso de bases como el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ) para mantener el pH deseado entre 9 – 9.5, los cuales son agregados al mismo tiempo. El proceso de oxidación se explica con las siguientes reacciones químicas:

$$CN^- + H_2SO_{5(aa)} + 2OH^- \rightarrow OCN^- + 2H_2O + 4SO_4^{-2}$$
 Rx. (2-10)

Y para los cianuros WAD's:

$$M(CN)_4^{-2} + 4H_2SO_5 + 10(OH^-) \rightarrow M(OH^-)_{2(S)} + 4CN^- + 8H_2O + 4SO_4^{-2}$$
 Rx. (2-11)

A comparación con los otros métodos de oxidación, este método no necesita el uso de catalizadores debido a su elevada velocidad de oxidación. Esta ventaja lo lleva a trabajar tanto en fangos como en soluciones claras. (Gaviria, C., Meza, & A., 2006)

#### b) Proceso INCO

Fue introducido a la industria en 1994, gracias a la adquisición de la patente original canadiense por INCO. Este es un proceso donde se mezcla el dióxido de azufre  $(SO_2)$  con aire. Esta mezcla oxida con gran facilidad a los cianuros SAD's, y precipita a los ferrocianuros. Sin embargo, es necesario el uso de catalizadores para la reacción rápida, que por lo general usan iones de cobre, este fenómeno es explicado mediante las siguientes reacciones:

Reacción para el cianuro libre:

$$CN^{-} + SO_2 + O_2 + Cu^{++} + H_2O \rightarrow CNO^{-} + Cu^{2+} + H_2SO_4$$
 Rx. (2-12)

Y para los cianuros compuestos:

$$M(CN)_x^{y-x} + SO_{2(q)} + O_{2(q)} + H_2O \rightarrow CNO^- + H_2SO_{4(aq)}$$
 Rx. (2-13)

Los antecedentes determinaron que a un pH 9 el proceso es óptimo, aunque para tener un buen control del proceso se trabaja en el rango de 7.5 a 9.5.

Así mismo, los tiocianatos también se oxidan con una reacción similar, pero con una cinética de reacción muy lenta, razón por el cual se aplica catalizadores como níquel, cobre o cobalto. La reacción simple de este proceso es el siguiente:

$$SCN^{-} + 4SO_2 + 4O_2 + Cu^{++} + 5H_2O \rightarrow CNO^{-} + Cu^{2+} + 5H_2SO_4$$
 Rx. (2-14)

Por otro lado, la precipitación de los ferrocianuros se demuestra mediante las siguientes reacciones:

Se inicia con la reducción del hierro:

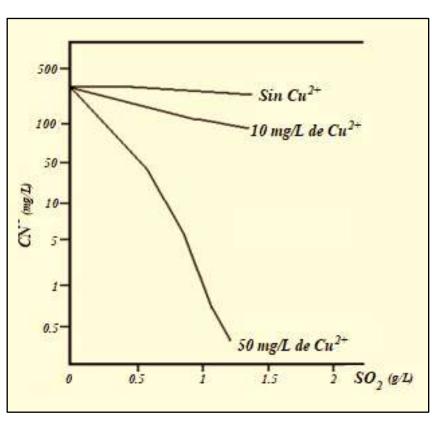
$$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$$
 Rx. (2-15)

$$2Fe(CN)_6^{3-} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(CN)_6^4 + SO_4^{2-} + 4H^+$$
 Rx. (2-16)

Finalmente se elimina el complejo ferroso, precipitándose con Cu, Zn o Ni, como se aprecia en la siguiente reacción:

$$2M^{++} + Fe(CN)_6^{4-} + H_2O \rightarrow MFe(CN)_6.H_2O$$
 Rx. (2-17)

A pesar de la efectividad del proceso, los efluentes resultantes contienen subproductos tóxicos debido a la introducción de iones sulfato (incrementa la concentración de sales disueltas) y elevadas concentraciones de iones de cobre, el cual se usó para la catálisis del proceso. En la figura 5 se aprecia el fenómeno de la influencia de iones de cobre: (Padilla Camacho, Vargas Aya, & Colpas Castillo, 2017)



**Figura 5** *Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del Proceso INCO.* 

Nota. Fuente: (Agulari Roca, 2011, pág. 31)

# c) Degradación con Ozono

El ozono  $(O_3)$  es un oxidante muy eficaz que en una mezcla con el oxígeno al 3% en volumen, el cual se inyecta en forma de burbujas en una solución acuosa, logra disociar los compuestos complejos del cianuro, incluso los ferrocianuros que son los cianuros más estables, pero a una velocidad de reacción lenta. A continuación, se muestran las siguientes reacciones de oxidación:

$$CN^- + O_3 \to CNO^- + O_{2(aq)}$$
 Rx. (2-18)

Esta reacción es conocida como "ozonización simple", en el cual se oxida el ion cianuro y se libera oxígeno molecular.

No obstante, si aún existe ozono utilizable, el cianato oxidará a ion bicarbonato y nitrógeno molecular, tal como se demuestra en la siguiente ecuación:

$$2CNO^{-} + 3O_3 + H_2O \rightarrow 2HCO_3^{-} + N_{2(q)} + 3O_3$$
 Rx. (2-19)

La capacidad especial de disociación de cianuros compuestos complejos ha puesto a este método como el más eficiente. Sin embargo, no es muy aplicado, debido al elevado consumo del reactivo y así mismo el precio del ozono. Sin embargo, las últimas investigaciones determinaron que, con la aplicación de una fotolisis asistida, aumenta la capacidad oxidativa y disminuye el consumo de reactivo. (Gómez Leiva, 2012)

Si bien es cierto, existen diversas tecnologías que se han estado aplicando en esta última década, cada una con el mismo propósito, pero con diferentes efectividades, tratamientos, costes y formas de operación. Sin embargo, no siempre sucede lo ideal, algunas de ellas tienen limitaciones o desventajas, y en la siguiente tabla (2.5) se resume, los objetivos, ventajas y desventajas de cada tecnología.

#### d) Oxidación con Hipoclorito de Sodio

El cloro como tal se usó desde a fines del siglo XIII, época en el cual el cloro era de fácil aplicación y accesible. No obstante, a inicios del siglo XIX se identificaron tanto el hipoclorito de sodio como el hipoclorito de calcio. Estas sales ternarias cuando se disocian desprenden al metal alcalino terreo (Na) y al metal alcalino terreo (Cl), los cuales se enlazan fácilmente con el cianuro, debido a su comportamiento seudo halógeno. Por consiguiente, este proceso es efectivo para la destrucción del cianuro libre y WAD's.

Por otra parte, para la aplicación de este método es necesario acondicionar o hacer un pretratamiento al efluente cianurado, estos son: la coagulación – floculación y la descarbonatación con lechada de cal.

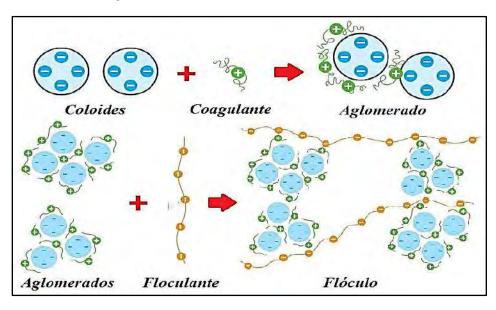
## Coagulación – Floculación

Los efluentes cianurados tienen un grado de turbidez (partículas finas suspendidas), el cual es necesariamente eliminarlas. Por esta razón, se aplica estas dos etapas sucesivas:

La coagulación, es un fenómeno en el cual se desestabilizan los coloides por la adición de un coagulante que neutraliza las cargas, causando la excitación de la nube que rodea al coloide, y así estos puedan aglomerarse como se observa en la figura 6.

La floculación, una vez que los coloides ya estén establecidos o aglomerados, se aplica un floculante que generalmente es un polímero, el cual sirve de puente para la unión de estos aglomerados, formando así los flóculos, que son más grandes y de fácil asentamiento como se aprecia en la figura 6.

**Figura 6** *Proceso de Coagulación – Floculación* 



Nota. Fuente: Elaboración Propia

#### Descarbonatación

Para empezar se le agrega lechada de cal  $(Ca(OH)_2)$ , para regular la alcalinidad y la dureza del efluente, causando la formación de precipitados como: bicarbonatos, carbonatos y la atenuación de concentraciones de calcio y magnesio presentes en el efluente. Este fenómeno, se explica mediante las siguientes reacciones:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$$
 Rx. (2-20)

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$
 Rx. (2-21)

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgCO_3.2H_2O$$
 Rx. (2-22)

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCO_3 \downarrow$$
 Rx. (2-23)

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaSO_4$$
 Rx. (2-24)

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCl_{4(ag)}$$
 Rx. (2-25)

Analizando las reacciones podemos decir que:

Tanto el calcio como el magnesio se eliminan en forma de compuestos insolubles en agua, el calcio como carbonato cálcico ( $CaCO_3$ ) y el magnesio como hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ).

El bicarbonato de calcio se disocia fácilmente con la acción de la lechada de cal. En cambio, el bicarbonato de magnesio necesita una reacción doble como se muestra en las reacciones (2-12) y (2-13), durante la primera acción de lechada de cal se forma el carbonato de magnesio hidratado  $(MgCO_3. 2H_2O)$ , lo que significa que se eliminó la dureza, pero temporalmente, el cual se comporta como el bicarbonato de calcio y en consecuencia significa la disminución del pH.

La lechada de cal cumple doble función, con el aporte de oxidrilo  $(OH^-)$  son necesarios para aumentar el pH y al mismo tiempo para que los bicarbonatos se disocien en carbonatos. Por otra parte, el calcio cumple la función fundamental de precipitar los carbonatos formados.

Una vez acondicionado el efluente se pone en acción la oxidación con hipoclorito de sodio, que también actúa en dos etapas:

#### Primera Etapa

En esta etapa se forma el cloruro cianógeno (*CNCl*), este es un compuesto químico muy tóxico e inestable, por lo que este reacciona rápidamente y oxida a cianato a un pH de 10.5. Podemos observar este fenómeno mediante las siguientes ecuaciones:

$$NaCN + NaClO + H_2O \rightarrow CNCl + 2Na(OH)$$
 Rx. (2-26)

$$CNCl + 2Na(OH) \rightarrow NaCNO + NaCl + H_2O$$
 Rx. (2-27)

# Segunda Etapa

En esta etapa el cianato es oxidado a nitrógeno y a dióxido de carbono, que es accionado nuevamente por el hipoclorito de sodio, pero a un pH menor a 10.5. Esta reacción final se ve de la siguiente forma:

$$2NaCNO + 3NaClO + H_2O \rightarrow N_2 + 2CO_2 + 3NaCl + 2Na(OH)$$
 Rx. (2-28)

Otra de las razones por la cual es muy aplicada este método, es su fácil control porque las reacciones son completas. Además, con el pretratamiento que se hace al efluente, este método se puede aplicar a efluentes con un grado de turbidez alto. Así mismo, por la amplia aplicación se ha adquirido mucha experiencia la cual ha permitido la automatización del proceso. (Gómez Leiva, 2012)

#### e) Oxidación con Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un compuesto químico no contaminante que posee un potencial oxidativo. Oxida el cianuro libre y los cianuros WAD's convirtiéndolos en carbonato y amonio. Sin embargo, este no puede oxidar a los ferrocianuros, pero precipitan como sólidos insolubles y estables.

El "Proceso Kastone" fue el primer proceso conocido que fue propuesto por la Dupont en 1974 y por Mathre y Devries en 1981, en el cual adiciona formaldehido (compuesto químico altamente volátil e inflamable). Por otro lado, el segundo proceso fue desarrollado por Degussa Corporation, en este caso se adiciona el sulfato de cobre.

Para llevar a cabo con éxito este método de oxidación es necesario hacer un pretratamiento, haciendo que este proceso se realice en dos etapas:

# Primera Etapa

Se adiciona el formaldehido (HCHO), que produce un compuesto llamado "Gliconitrilo" ( $CH_2OHCN$ ), como se puede apreciar en la siguiente reacción:

$$NaCN + HCHO \rightarrow CH_2OHCN + Na(OH)$$
 Rx. (2-29)

# Segunda Etapa

En esta etapa el gliconitrilo se oxida con la acción del peróxido de hidrógeno, formando el ácido glicólico y amoniaco, tal como se muestra en la siguiente reacción: (Gómez Leiva, 2012)

$$CH_2OHCN + Na(OH) + H_2O_2 \rightarrow$$
 Rx. (2-30)

#### Comparación de los métodos de oxidación

En la tabla 5 se observa la comparación de los métodos de degradación oxidativa del cianuro en donde se detallas las ventajas y desventajas de cada método, además de los reactivos que se usan en cada una de ellas, cabe recalcar que las comparaciones de basaron en pruebas experimentales realizadas anteriormente y mencionada en las limitaciones de cada investigación.

**Tabla 5**Cuadro Comparativo de los Procesos de Degradación por Oxidación del Cianuro

Método	Objetivo	Ventaja/Desventaja
Oxidación química por cloración alcalina	Oxidar cianuro en tres etapas (conversión de cianuro a cloruro de cianógeno, y este a su vez a CNO-, y CNO- a CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> )	Ventaja: fácil dosificación y manipulación, siendo un proceso ampliamente usado.  Desventaja: reacción exotérmica, producción de combinaciones gaseosas toxicas. Elevado consumo de reactivos, en particular cloro, el cual es un reactivo peligroso, con generación de residuos tóxicos
Oxidación química con peróxido de hidrógeno	Oxidar <i>CN</i> <sup>-</sup> a <i>CNO</i> <sup>-</sup>	Ventaja: precipitación de metales en forma de óxidos e hidróxidos. Desventaja: los $CN^-$ se oxidan parcialmente a $CNO^-$ .
Oxidación con ácido de Caro	Oxidar <i>CN</i> <sup>-</sup> a <i>CNO</i> <sup>-</sup>	Ventaja: alta velocidad de oxidación tanto en soluciones claras como fangos. Desventaja: es inestable el oxidante peroximonosulfurico ( $H_2SO_5$ ), además del uso de muchos reactivos químicos ( $H_2SO_4$
Proceso INCO	Formar un complejo, que luego es eliminado en forma de lodo	con $H_2O_2$ , $NaOH$ o $Ca(OH)_2$ ). Ventaja: bajo coste de operación, fácil dosificación y manipulación. Desventaja: formación de gran cantidad de lodos (efluente de color azul). Ventaja: oxidación adicional de fenoles y
Oxidación química con ozono	Oxidar $CN^-$ a $CNO^-$ por ozonación simple y catalítica; y oxidación lenta de $CNO^-$ a $HCO_3$ - y $N_2$	cromóforos a sustancias menos tóxicas con poco reactivo químico.  Desventaja: Generación del ozono "in situ" por su inestabilidad, dificultad en la dosificación y manipulación; relativamente costoso.

Nota. Fuente: Elaboración propia

## 2.2.4.3. Termodinámica de la degradación del cianuro

La termodinámica se puede definir como la ciencia de la energía. Aunque todo el mundo sabe qué es la energía, resulta difícil definirla con precisión. Se puede considerar la energía como la capacidad de provocar cambios. La palabra termodinámica proviene de las palabras griegas "Therme" (calor) y "Dynamis" (potencia) y describe mejor los esfuerzos originales para convertir el calor en energía. Hoy en día, el término se interpreta ampliamente para incluir todos los aspectos

de la energía y su transformación, incluida la generación de energía, la refrigeración y las relaciones entre las propiedades de la materia. (Sears y Salinger, 1978)

En la degradación del cianuro por oxidación química con aplicación de peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio la reacción que involucra dicho proceso es el siguiente:

$$2CN^{-} + H_2O_2 + NaClO \rightarrow 2CNO^{-} + NaCl + H_2O$$
 Rx. (2-31)

En este caso nos enfocaremos más en la energía libre de formación conocido también como energía libre de Gibbs (anexo 5), donde de forma teórica calcularemos dicha energía para determinar si la anterior reacción ocurre de manera espontánea o no.

$$\Delta G_{CN^{-}} = 2 * \Delta G_{2CN0^{-}} + \Delta G_{NaCl} + \Delta G_{H_{2}O} - 2 * \Delta G_{CN^{-}} - \Delta G_{H_{2}O_{2}} - \Delta G_{NaClO} \qquad \text{Ecu. (2-1)}$$

$$\Delta G_{CN^{-}} = 2 * \left(-98.7 \frac{KJ}{mol}\right) + \left(-298.72 \frac{KJ}{mol}\right) + \left(-237.178 \frac{KJ}{mol}\right) - 2 * (172.3 \frac{KJ}{mol})$$

$$- \left(-118.1 \frac{KJ}{mol}\right) - (-393.0407 \frac{KJ}{mol})$$

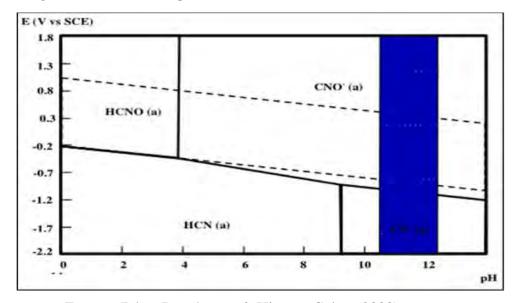
$$\Delta G_{CN^{-}} = -566.758 \frac{KJ}{mol}$$

El resultado teórico nos muestra una ΔG negativo, lo cual nos indica que la reacción puede producirse espontáneamente a temperaturas bajas y altas.

Para las cuatro formas o estados de cianuros en términos de concentración, las líneas de estabilidad permanecen invariables, asumiéndose que el  $CN^-$ , el HCNO, el  $CNO^-$  y el HCN, son estables para tales condiciones. En el caso de los efluentes cianurados de oro y plata el proceso se da a las condiciones de pH establecidos entre 10,5 y 12.5, donde predominan las zonas de estabilidad del  $CN^-$  y  $CNO^-$ , teniéndose el cianuro libre y requerido para que las reacciones de oxidación de los complejos cianurados metálicos tengan lugar. Además, pueden observarse que, a

altas concentraciones de oxígeno disuelto, el *HCN* y el *CN*<sup>-</sup> se oxidan a cianatos como se observa en la figura 7. (Pérez Domínguez & Higuera Cobos, 2008)

Figura 7
Diagrama de Potencial - pH del sistema CN - H2O a condiciones normales.



Nota. Fuente: (Pérez Domínguez & Higuera Cobos, 2008)

## 2.2.4.4. Cinética química en la degradación del cianuro

La cinética química estudia principalmente la velocidad, teniendo en cuenta todos los factores que afectan la velocidad y explica las razones de la magnitud de la velocidad de reacción, como se muestra en la Figura 8. Su estudio es importante por muchas razones; de la misma manera que reaccionan los compuestos, nos da una comprensión de las fuerzas relativas de los enlaces químicos y la estructura molecular del compuesto, lo que es útil para desarrollar diseños satisfactorios de equipos en los que llevar a cabo las reacciones. (Levenspiel, 1986)

## a) Aspectos de la cinética química en la degradación del cianuro

Para la cinética química de la degradación del cianuro por oxidación química mediante el hipoclorito de sodio y el peróxido de hidrógeno los aspectos a tomarse en cuenta son:

• Distribución, concentración de especies de cianuro y pH.

- Estado y concentración de la dosificación de los agentes oxidantes.
- Existencia y concentración de especies reductoras que pueden consumir los oxidantes
- Condiciones para la descomposición paralela del oxidante
- Temperatura (Paytan Espinoza, 2009)

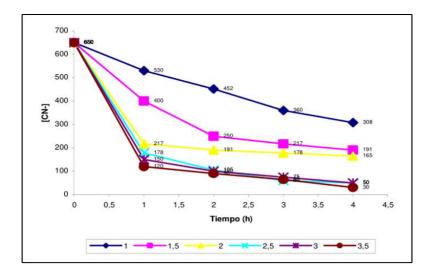
La degradación por oxidación química del cianuro con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno presentan reacciones homogéneas, el cianuro libre se encuentra en estado acuoso y los cianuros compuestos en su mayoría son solubles en agua, entonces la reacción es:

$$2CN^{-} + H_2O_2 + NaClO \rightarrow 2CNO^{-} + NaCl + H_2O$$
 Rx. (2-32)

La cinética de degradación, representada en la Figura 8, se expresa mediante la velocidad de reacción relativa de la siguiente forma:

$$-r_{CN^{-}} = K_{CN^{-}} - C_{CN^{-}}^2 - C_{H_2O_2}C_{NaClO}$$
 Ecu. (2-2)

Figura 8
Cinética de degradación del cianuro con peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones en (ml).



Nota. Fuente: (Gaviria, C., Meza, & A., 2006)

#### 2.3. Definición de términos básicos

#### 2.3.1. Lixiviación del Oro

Este proceso, tal como se ilustra en la Figura 9, implica la interacción entre el mineral que contiene oro y una solución cianurada previamente preparada. Esta solución disuelve el oro, formando complejos de cianuro.

Industrialmente el cianuro de sodio es el más usado, debido a su mayor contenido de *CN*<sup>-</sup> activo (53% por unidad de peso), en cambio el cianuro de potasio contiene 40% por unidad de peso. Por otro lado, el cianuro de calcio contiene 56,5% por unidad de peso, pero no es tan utilizado debido a que se comercializa con mayor contenido de impureza.

La reacción de disolución es de tipo electroquímico, el cual implica la formación de un complejo metal-cianuro muy estable. A continuación, se muestra el esquema de la reacción global del oro:

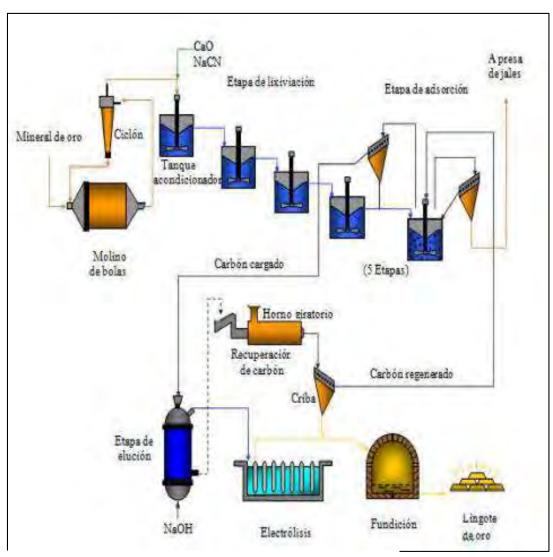
$$4Au_{(aa)}^{+} + 8CN_{(aa)}^{-} + O_{2(a)} \rightarrow 4Au(CN)_{2(aa)}^{-} + 4OH_{(aa)}^{-}$$
 Rx. (2-33)

Además, cabe mencionar que, la reacción química sugerida por L. Elsner (1846) llamada "Ecuación de Elsner" presenta la formación del dicianourato  $(NaAu(CN)_2)$ , el cual es muy estable y que para su formación es necesario el oxígeno:

$$4Au_{(s)} + 8NaCN_{(aq)} + O_{2(s)} \rightarrow 4Na[Au(CN)_2]_{(aq)} + 4NaOH_{(aq)}$$
 Rx. (2-34)

Sin embargo, posteriores investigaciones realizadas por G. Bondlander (1896), comprobó la necesidad del oxígeno. Así mismo, descubrió la formación de peróxido de hidrógeno como producto intermedio, sugiriendo así la siguiente ecuación: (Anculle Quispe & Puma Villanueva, 2015)

$$2Au_{(s)} + 4NaCN_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} + O_{2\,(s)} \rightarrow 2Na[Au(CN)_2]_{(aq)} + 2NaOH_{(aq)} + H_2O_2 \qquad \text{Rx. (2-35)}$$



**Figura 9**Diagrama de Flujo de los Efluentes en el Proceso de Lixiviación y desorción

Nota. Fuente: (Laboratotio Químico, pág. 1999)

#### **2.3.2.** Relave

Se le conoce como relave a todo desecho mineral ya sea sólido, líquido o la mezcla entre ambos provenientes de operaciones y procesos metalúrgicos, son materiales sobrantes del cual ya se ha separado la parte valiosa, comúnmente llamado mineral valioso. Aunque este desecho mineral sigue conteniendo mineral valioso, este es considerado como materia inerte y sin interés

económico debido a que presenta concentraciones bajas de mineral valioso que se deposita en relaveras figuras 10. (Mora Palomino, 2019)

Figura 10 Tratamiento de Relave de la Compañía Israelí Chile



Nota. Fuente: (Burbano Muñoz, 2020)

## 2.3.2.1. Características de los Relaves

- En el estado de pulpa, la relación de agua y solido o dilución en promedio es 2.5 aproximadamente.
- La granulometría se encuentra dentro del rango de arena y limo 100% malla -200,
   cuando este se encuentra en el estado de pulpa, pero cuando es un relave de placeres, el tamaño del material es de grava gruesa.
- Contienen elevadas concentraciones de productos o elementos químicos que alteran el medio ambiente, las características químicas de los relaves se dan de acuerdo a factores como: reactivos utilizados en el proceso, hidrogeología del lugar y la geoquímica de los minerales. (Mora Palomino, 2019)

## 2.3.2.2. Tipos de Efluentes

## a) Efluentes Líquidos

La principal característica de estos efluentes son las partículas finas en suspensión, estas partículas son medidas como solidos totales en suspensión (TSS) o como unidades de turbidez. Una elevada presencia de estas partículas en suspensión significa una retención de estos efluentes o la sedimentación en pequeños depósitos. Uno de los efluentes más comunes es el efluente cianurado.

# b) Efluentes Cianurados

En el proceso de lixiviación, el lixiviado se controla mediante reciclaje para reciclaje, pero el reciclaje produce nuevos complejos de cianuro que se concentran con otros compuestos indeseables, entre ellos: tiocianato, metales pesados, metaloides, amonio o sulfuros. Estas sustancias impiden una extracción óptima de minerales, lo que da lugar a la llamada "solución cansada".

La contaminación ambiental de este efluente es muy significativa debido a que usualmente este no es almacenado en diques o depósitos especiales, haciendo que estos sean descargados a sin tratamiento a fuentes de agua o suelos. Esta contaminación ambiental es causada fundamentalmente por la forma en que se encuentra el cianuro, este se encuentra en forma libre (*CN* y *HCN*), el cianuro en este estado es químicamente inestable. (Ministerio de Energía y Minas - Perú, 2018)

#### 2.3.3. Determinación del Contenido de Cianuro

Existen varias técnicas o métodos para la determinación del contenido de cianuro, tales como: colorimetría empleada para el cianuro libre y tiocianatos, destilación para cianuros WAD's y electrodo específico de amoniaco para el cianato. Sin embargo, existen otras que son más

empleadas justamente por la dificultad de análisis de cianuro, estas son: electrodo específico y titulación (volumetría) para cianuro libre y para analizar el cianuro total se usa la destilación.

Para la elección del método de análisis químico debemos tener en cuenta los siguientes factores: tipo y concentración de cianuro, precisión requerida, grado de turbidez del efluente y presencia de substancias que presenta el efluente.

## 2.3.3.1. Volumetría

Empleado para concentraciones de cianuro mayores a 5 ppm y bajo grado de turbidez (claras), cuyo principio radica en la reacción del nitrato de plata con el ion cianuro, que forma un complejo soluble  $Ag(CN)_2^-$ , obedeciendo a la siguiente reacción simple:

$$Ag^{+} + 2CN^{-} \rightarrow Ag(CN)_{2}^{-}$$
 Rx. (2-36)

Una vez consumido el cianuro de la solución, el exceso de plata precipita como *AgCN* o reacciona con el indicador yoduro de potasio (*KI*), donde la titulación final lo proporciona la formación de turbidez amarilla opalescente. (F. Nava, E. Rodriguez, A. Salas, & R. Perez, 2007)

# 2.3.4. Marco Legal Ambiental

## 2.3.4.1. Constitución Política del Perú 1993

Constitución política del Perú (1993). Artículo 2 [Título I]. Inciso 22, indica que: "Toda persona tiene derecho a la paz, a la tranquilidad, al disfrute de tiempo libre y al descanso, así como gozar de un ambiente equilibrado y adecuado al desarrollo de su vida".

Se considera medio ambiente adecuado a la condición para la realización normal de los derechos humanos fundamentales, tales como: derecho a la vida, alimentación salud y un nivel de vida adecuado.

#### 2.3.4.2. Ley General de la Salud (Ley N • 26842)

D.L N° 26842 Ley General de la Salud. (1997). Artículo 103 [Título II], indica que: "La protección del ambiente es responsabilidad del Estado y de las personas naturales y jurídicas, los que tienen la obligación de mantenerlo dentro de los estándares que, para preservar la salud de las personas, establece la Autoridad de Salud competente".

D.L N° 26842 Ley General de la Salud. (1997). Artículo 104 [Título II], indica que: "Toda persona natural o jurídica, está impedida de efectuar descargas de desechos o sustancias contaminantes en el agua, el aire o el suelo, sin haber adoptado las precauciones de depuración en la forma que señalan las normas sanitarias y de protección del ambiente".

# 2.3.4.3. Ley General del Ambiente (Ley N 28611)

D.L. N° 28611 Ley General del Ambiente. (2005). Artículo I [Título Preliminar], indica que: "Toda persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida, y el deber de contribuir a una efectiva gestión ambiental y de proteger el ambiente, así como sus componentes, asegurando particularmente la salud de las personas en forma individual y colectiva, la conservación de la diversidad biológica, el aprovechamiento sostenible de los recursos naturales y el desarrollo sostenible del país".

# 2.3.4.4. Ley General de Aguas (Ley N°17752)

D.L N° 17752 Ley General de Aguas. (1969). Artículo 54 [Título III], sostiene lo siguiente: "La Autoridad de Aguas o la Sanitaria exigirá que los residuos minerales sean depositados en áreas especiales o "canchas de relave" dotadas de los elementos necesarios de control y seguridad, o sean evacuados por otros sistemas de manera que se evite la contaminación de las aguas o tierras agrícolas de actual o futura explotación".

Los depósitos de relaves deben ser sometidos a tratamientos que disminuyan el nivel de concentración de algunos compuestos tóxicos dañinos para la salud humana y así mismo para el medio ambiente.

# 2.3.4.5. Reglamento Ambiental para las Actividades de Exploración Minera (D.S N 0202008-EM)

D.S N° 020-2008-EM Reglamento Ambiental para las Actividades de Exploración Minera. (2008). Artículo 6° [Título I], indica que: "El titular es responsable por las emisiones, vertimientos y disposición de residuos al medio ambiente, así como por la degradación del mismo o de sus componentes y por los impactos y efectos negativos que produzcan somo resultado de las actividades de exploración minera que realiza o haya realizado".

D.S N° 020-2008-EM Reglamento Ambiental para las Actividades de Exploración Minera. (2008). Artículo 12° [Título I], indica que: "Durante la ejecución de proyectos de exploración minera se deberá evitar o controlar la calidad de los efluentes de tal forma que se cumpla con los límites máximos permisibles. Para ello se deberán considerar los procedimientos y acciones señaladas en las Guías que al respecto publicará en Ministerio de Energía y Minas. Para asegurar dicho control, el titular deberá realizar el monitoreo continuo de los cuerpos de agua que pudieran ser afectados".

# 2.3.4.6. Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas (D.S Nº 010-2010-MINAM)

Las sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos que determinan las características de los efluentes provenientes de actividades minero – metalúrgicas, causan o pueden causar daños a la salud y al ambiente si estos exceden a los parámetros tolerables del ser humano y medio ambiente. Es por ello que el ministerio del medio ambiente y los organismos que

conforman el sistema de gestión ambiental, han actualizado los LMP tal como se muestra en la tabla 6:

**Tabla 6**Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para el promedio anual
pH		6 - 9	6 - 9
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y Grasa	mg/L	20	26
Cianuro Total	mg/L	1	0.8
Arsénico Total	mg/L	0.1	0.08
Cadmio Total	mg/L	0.05	0.04
Cromo Hexavalente (*)	mg/L	0.1	0.08
Cobre Total	mg/L	0.5	0.4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1.6
Plomo Total	mg/L	0.2	0.16
Mercurio Total	mg/L	0.002	0.0016
Zinc Total	mg/L	1.5	1.2

Nota: (D.S N° 010-2010-MINAM Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas, 2010)

## 2.3.5. Diseño central compuesto

El diseño de superficies de respuesta es un conjunto de técnicas avanzadas de diseño de experimentos (DOE) que ayudan a comprender y optimizar mejor las respuestas. Una vez que se han encontrado los factores prioritarios mediante el diseño factorial, especialmente en los casos en los que se sospecha una curvatura de la superficie de respuesta, el modelo se refina continuamente utilizando técnicas de diseño de la superficie de respuesta. Los diseños compuestos centrales son los experimentos de diseño de superficies de respuesta más utilizados. El diseño compuesto central se denomina factor fraccionario y el punto central crece junto con el conjunto de puntos de inflexión para que se pueda sospechar la curvatura. Puede utilizar el diseño compuesto central. (Arpasi Quisoe, Flores Mamani, & Llahuila Quispe, 2018)

- Estimar eficientemente términos de primer y segundo orden.
- Modelar variables de respuesta con curvatura agregando puntos centrales y de pivote a un diseño factorial realizado previamente.
- Siempre que sea posible, los diseños de núcleos compuestos tienen las propiedades deseables de bloques ortogonales y rotabilidad.

#### 2.3.5.1. Bloques ortogonales

Los diseños compuestos básicos suelen implementarse en varios módulos. Los diseños compuestos centrales forman bloques ortogonales, lo que permite estimar los términos del modelo y los efectos de los bloques de forma independiente y minimizar la variación en los coeficientes de regresión.(Arpasi Quisoe, Flores Mamani, & Llahuila Quispe, 2018)

#### 2.3.5.2. Rotabilidad

Los diseños rotables ofrecen varianza de predicción constante en todos los puntos que están equidistantes del centro del diseño.

Un modelo de primer orden (lineal) sin interacciones o productos cruzados:

$$Y = \beta 0 + \sum k i = 1 \beta i x i$$

Modelo de primer orden (lineal) con interacciones o productos cruzados:

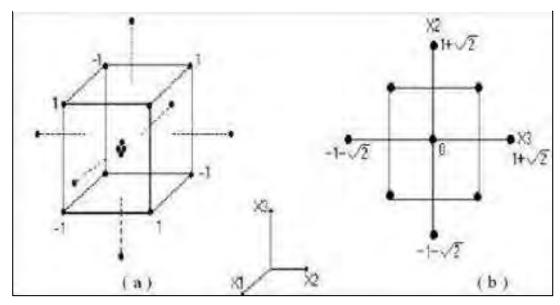
$$Y = \beta 0 + \sum k i = 1 \beta i x i + \sum k j = 2 \sum j - 1 i = 1 \beta i j x i x j$$

Modelo cuadrático o de segundo orden:

$$Y = \beta 0 + \sum k i = 1 \beta ixi + \sum k j = 2 \sum j - 1 i = 1 \beta ijxixj + \sum k i = 1 \beta iix 2$$

A continuación, en la figura 11 se muestra las propiedades del diseño central compuesto:

**Figura 11**Diseño factorial compuesto para tres variables



Nota: (a) Esquema tridimensional y (b) vista de una cara (Arpasi Quisoe, Flores Mamani, & Llahuila Quispe, 2018)

#### **CAPITULO III**

#### **HIPOTESIS Y VARIABLES**

### 3.1. Hipótesis

### 3.1.1. Hipótesis General

Se degrada el cianuro total en los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo del límite máximo permisible promedio anual, aplicando el hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno en un determinado tiempo.

## 3.1.2. Hipótesis Específicos

- Se degrada el cianuro total de los efluentes lixiviados de la empresa CEPROMET
   Minera Porvenir S.A.C. por debajo del límite promedio anual con 2.9 mL de hipoclorito
   de sodio.
- Se degrada el cianuro total de los efluentes lixiviados de la empresa CEPROMET
   Minera Porvenir S.A.C. por debajo del límite promedio anual con 0.4 mL de peróxido
   de hidrogeno.
- Se degrada el cianuro total de los efluentes lixiviados de la empresa CEPROMET
  Minera Porvenir S.A.C. por debajo del límite promedio anual en un tiempo óptimo de
  30 minutos.

#### 3.2. Variables

#### 3.2.1. Identificación de Variables e Indicadores

### 3.2.1.1. Variable Dependiente

% de degradación del cianuro.

## 3.2.1.2. Variables Independientes

- Dosificación de peróxido de hidrogeno (ml/l)
- Dosificación de Hipoclorito de sodio (ml/l)
- Tiempo de degradación (min)

-..

## 3.2.2. Operacionalización de Variables

**Tabla 7**Degradación del cianuro con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET MINERA PORVENIR S.A.C

VARIABLE	DEFINICION DE LAS VARIABLES	DEFINICIÓN OPERACIONAL	INDICADORES	UNIDAD	INSTRUMENTO
<b>DEPENDIENTE</b> Degradación del cianuro		Del efluente se degradará el cianuro utilizando el hipoclorito de sodio y el peróxido de hidrogeno en un tiempo optimo hasta debajo de los limites permisibles	Colorimetría Análisis volumétrico	% (porcentaje) mg/l (ppm)	Volumetría
INDEPENDIENTES  Cantidad de dosis de hipoclorito de sodio		Determinar la cantidad optima de peróxido de hidrógeno para lograr una máxima degradación de cianuro.	Análisis volumétrico	mg/l (ppm)	Volumetría
Cantidad de dosis de peróxido de hidrogeno		Determinar la cantidad optima de hipoclorito de sodio para lograr una máxima degradación del cianuro.	Análisis volumétrico	mg/l (ppm)	Volumetría
Tiempo de degradación		Es el tiempo necesario para lograr una máxima degradación del cianuro.	Tiempo de degradación del cianuro	Minutos	Cronómetro

### **CAPITULO IV**

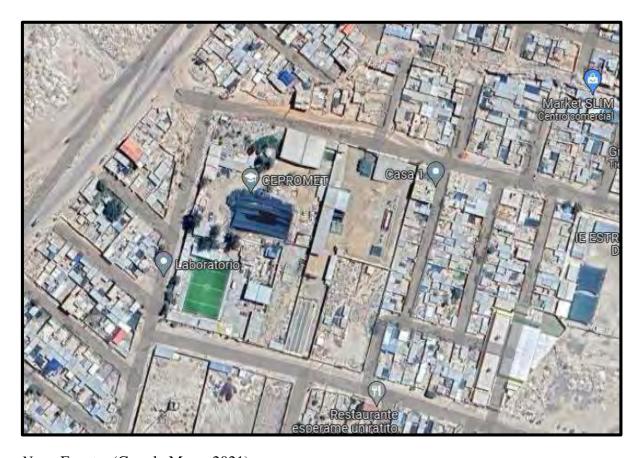
## **METODOLOGIA**

## 4.1. Ámbito de Estudio

## 4.1.1. Localización política

La planta se encuentra en la empresa Cepromet Minera Provenir S.A.C., está situado justo en la A.V. Ramón Castilla N° 701 Urbanización Francisco Bolognesi manzana H, Lote 3, Sector 9. Distrito de Cayma, Provincia y Región de Arequipa, En la Figura 12 se proporciona una representación visual de su ubicación a través de Google Maps.

**Figura 12** *Ubicación política de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C* 



Nota. Fuente: (Google Maps, 2021)

## 4.1.2. Localización geográfica

Casa matriz de CEPROMET Minera Provenir S.A.C. situado geográficamente ubicado al sur del Perú, en las siguientes coordenadas geográficas: 16°21'39.2" latitud sur y 71°32'38.5" longitud oeste. La altitud relativa es de aproximadamente 2335 metros sobre el nivel del mar. Esta ubicación se encuentra a unos 56 kilómetros del límite entre Arequipa y Moquegua, como se ilustra en la Figura 13

Las duras características fisiológicas que representa han determinado la diversidad y aridez del clima, expresada en escasas precipitaciones, baja humedad y grandes diferencias de temperatura con un clima templado predominante. (Cámara Nacional Forestal, 2018)

**Figura 13**Localización geográfica de la Empresa CEPROMET
Minera Porvenir S.A.C.



Nota. Fuente: (Google Maps, 2021)

#### 4.2. Diseño de investigación

#### 4.2.1. Método de investigación

Esta investigación es de método descriptivo ya que el estudio de degradación de cianuro con hipoclorito y peróxido de hidrógeno implica analizar y describir las reacciones químicas, así como las condiciones experimentales, utilizadas para la degradación eficiente del cianuro.

Esta investigación que estudia la degradación de cianuro con hipoclorito y peróxido de hidrógeno es de método experimental debido a la necesidad de manipular sustancias peligrosas, optimizar las condiciones de reacción, realizar análisis precisos y seguir protocolos de seguridad rigurosos.

### 4.2.2. Tipo de investigación

El tipo de investigación tecnológico, debido a que se crearan conocimiento y tecnológica porque la investigación propone un método de degradar cianuro. Este método de investigación es secuencial y está basado en evidencia, cada paso precede al siguiente, los pasos no se pueden omitir ni evitar, la secuencia es muy estricta. (Hernandez Sampieri, Fernández Collado va Baptista Lucio, 2014)

### 4.2.3. Alcance de la investigación

El alcance de este estudio es de carácter descriptivo y explicativo, su propósito es mostrar las propiedades y características, así como describir cada procedimiento experimental que es necesario realizar. Esto quedará aclarado cuando determinemos las causas que influyen en la descomposición del reactivo de cianuro, lo cual se considera un efecto. Entonces la investigación es causa y efecto.

### 4.2.4. Enfoque de investigación

Es cuantitativa y experimental.

### 4.2.5. Diseño de investigación

Este trabajo de investigación fue desarrollado mediante un diseño experimental de tipo factorial como Diseño Compuesto Centralizado (CDC), ya que usaremos más experimentos para un mejor modelado en el software MINITAB. Un diseño central complejo es un diseño factorial o fraccionado con puntos centrales complementados por un grupo de puntos de pivote (también llamados puntos de estrella) que nos permiten estimar la curvatura.

#### 4.3. Población de estudio

La población de estudio para esta investigación viene a ser el relave proveniente de lixiviación alcalina de oro y plata de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C., el cual consta de un aproximado de 1920 m3 de relave, en la figura 14 se observa la acumulación de este y en la figura 15 y 16 se muestra en el diagrama el material que será estudiado y el análisis mineralógico lo encontramos anexo 2.

**Figura 14**Relavera de la Empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C



#### 4.3.1. Tamaño de muestra

Se tomó una muestra aleatoria de 60 litros de efluente proveniente de la lixiviación alcalina de oro y plata de CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. Una vez recolectada, esta muestra es representativa a evaluar y se considerará representativa del grupo a evaluar, y se realizarán los estudios empíricos. El tamaño de la muestra es el conjunto de elementos seleccionados para representar a la población que se estudia. En este estudio, se seleccionaron varios elementos para representar la población de estudio. Se eligió un tamaño de muestra infinito.

$$n \equiv \frac{Z^2 \times \partial}{E^2}$$

Donde:

n: tamaño de muestra

z: nivel de confianza (en este caso 95% que es igual según a la tabla del anexo 4 es 1.96)

 $\partial$ : desviación estándar muestral (en este caso es 0.2)

E: margen de error (en este caso de 5% que es igual a 0.05)

$$n \equiv \frac{1.96^2 \times 0.2^2}{0.05^2}$$

$$n = 61.4656 \approx 61 \,\mathrm{L}$$

#### 4.3.2. Técnicas de selección de muestra

Se tomó una muestra aleatoria de 60 litros de efluente provenientes de la lixiviación alcalina de oro y plata de CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. Una vez recolectada, esta muestra es representativa del grupo de estudio a evaluar y se considerará representativa del grupo a evaluar, y se realizarán los estudios empíricos. El tamaño de la muestra es el conjunto de elementos seleccionados para representar a la población que se estudia. Se eligió un tamaño de muestra infinito.

#### 4.3.3. Técnica e instrumentos de recolección de datos

El método observacional utilizado, en el cual se realiza un registro sistemático, actualizado y confiable de las conductas y situaciones observadas a través de un conjunto de categorías y subcategorías, y el uso de instrumentos como tablas, cuadros y gráficas que nos permiten interpretar datos cuantitativos.

## 4.4. Validez y confiabilidad de datos

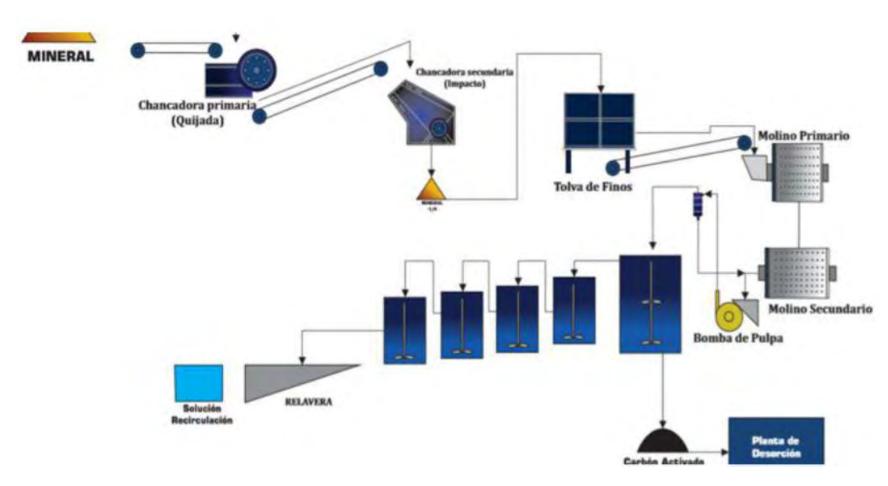
La validez de las herramientas de recopilación de datos depende del método de construcción y, debido a su importancia desde una perspectiva científica, un constructo es una variable medida que surge dentro de una hipótesis, teoría o modelo teórico, las mediciones de estabilidad se utilizan para garantizar la confiabilidad de los instrumentos de adquisición de datos, ya que en esta aplicación el instrumento de medición evalúa la misma muestra dos o más veces después de un cierto período de tiempo. (Hernández Sampieri, Fernández Collado, & Baptista Lucio, 2014)

#### 4.5. Plan de análisis de datos

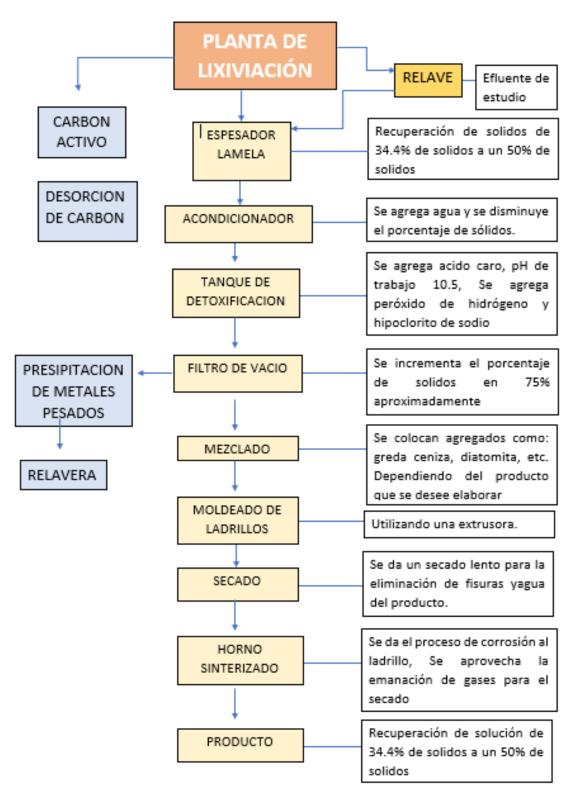
Nuestro plan de análisis de datos consta de siete fases:

- Fase 1: Seleccionar un software apropiado para analizar los datos.
- Fase 2: Ejecutar el software seleccionado.
- Fase 3: Analizar descriptivamente y visualizar los datos por variable.
- Fase 4: Evaluar la confiabilidad y validez logradas por los instrumentos de medición.
- Fase 5: Analizar mediante pruebas estadísticas las hipótesis planteadas.
- Fase 6: Realizar algunos análisis adicionales.
- Fase 7: Preparar los resultados para presentarlos en tablas, gráficos, figuras y/o cuadros.

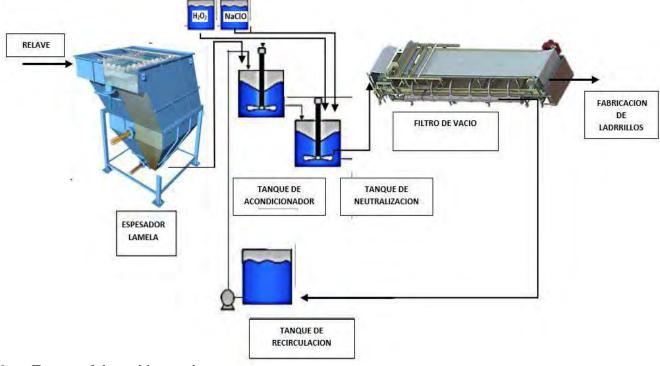
**Figura 15** *Flow sheet Planta Concentradora CEPROMET* 



**Figura 16**Diagrama De flujo de la planta de lixiviación y tratamiento de relave de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C



**Figura 17**Diagrama de flujo del área de neutralización CEPROMET Minera Porvenir S.A.C



## CAPÍTULO V

#### **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

#### 5.1. Muestreo

Para la realización del muestreo, tal como se detalla en el diagrama de la figura 17, se utilizó dos bidones de 30 litros de capacidad como contenedor con su respectiva rotulación y un cucharon de muestreo de pulpa de 1 litro de capacidad para la toma de muestras, se obtuvo muestras de los efluentes de manera sistemática cada media hora por tres días

Una vez obtenida la muestra, se procedió a medir el pH, registrando un valor de 10.5, lo cual indicó la ausencia de formación de ácido cianhídrico (HCN). Se envió una muestra general para su análisis previo a los ensayos en laboratorio y, posteriormente, se tomaron muestras adicionales después de los ensayos de degradación, según se detalla en el Anexo 3.

## **5.2.** Materiales y equipos

## **5.2.1.** Equipos

- Cronometro
- Potenciómetro
- Balanza digital
- Agitadores
- Bureta digital

#### 5.2.2. Materiales

- Pipeta graduada de 1 y 10 ml
- Picetas
- Jarras
- Luna de reloj

- Matraz
- Probeta graduada de 10 mL y 1L
- Vasos precipitados de 100 mL
- Bombilla de jebe
- Papel filtro

## 5.2.3. Reactivos

- Peróxido de hidrógeno al 50%
- Hipoclorito de sodio al 10%
- Nitrato de plata
- Yoduro de potasio 5%
- Agua destilada
- Hidróxido de sodio

**Figura 18**Diagrama del proceso de experimental.



#### 5.3. Determinación de la cantidad de cianuro libre

Se usó el método volumétrico cuyo titulante es el nitrato de plata a 0.025 N ó 4.33 g/l y como indicador yoduro de potasio a 5%. Generalmente este método se usa para concentraciones de cianuro mayores a 5 ppm. Este método se centra básicamente en la reacción del ión cianuro con el nitrato de plata a pH alcalino donde estos forman un complejo soluble y cuando no quedan más iones de cianuro, el exceso de plata precipita o reacciona con el indicador, tal como se muestra en la siguiente reacción estequiométrica:

$$AgNO_3 + 2NaCN \leftrightarrow AgNaCN_2 + NaNO_3$$
 Rx. (5-1)

De la ecuación tenemos que: 169.9 g de  $AgNO_3$  reacciona con 98 g de NaCN, entonces según nuestra solución preparada de nitrato de plata al 0.025 N o 4.33 g/l, se tiene lo siguiente:

$$[NaCN] = [AgNO_3] * \frac{P.M NaCN}{P.M AgNO_3}$$
 Ecu. (5-1)

Donde:

[AgNO<sub>3</sub>]: Concentración de nitrato de plata en g/ml

P. M NaCN: Peso molecular del cianuro de sodio en g/mol

*P. M AgNO*<sub>3</sub>: Peso molecular de la plata en g/mol

$$[NaCN] = 0.00433 \frac{g}{mL} * \frac{98 \frac{g}{mol}}{169.9 \frac{g}{mol}}$$

$$[NaCN] = 0.0025 \frac{g}{ml}$$

Por lo tanto, se tiene que 1mL de solución de nitrato de plata reacciona con 0.0025 g de cianuro de sodio y mediante este dato podemos calcular los factores de titulación.

### 5.3.1. Fuerza o porcentaje de NaCN

Para determinar la fuerza o porcentaje de cianuro de sodio presente, tenemos que hallar el factor cuyo valor multiplicado por el consumo de nitrato de plata en la titulación, nos determine la fuerza.

$$[NaCN] = [AgNO_3] * \frac{P.M NaCN}{P.M AgNO_3}$$
 Ecu. (5-2)

Donde:

[NaCN]: Concentración de cianuro de sodio en g/ml

 $V_a$ : Volumen de la alícuota en ml

Para un volumen de alícuota de 10 ml se tiene el siguiente factor:

$$Factor = \frac{0.0025}{10} * 100\%$$

$$Factor = 0.025\%$$

Entonces la ecuación para hallar la fuerza de cianuro de sodio es la siguiente:

$$\%NaCN = V_{AgNO_3} * Factor$$
 Ecu. (5-3)

Donde:

 $V_{AgNO_3}$ : Volumen consumido de nitrato de plata en ml

#### 5.3.2. Concentración efectiva de NaCN

Del mismo modo tenemos que hallar el factor cuyo valor multiplicado por el consumo de nitrato de plata en la titulación, nos determine la concentración efectiva de cianuro de sodio.

$$Factor = \frac{[NaCN]}{V_a} * 10^6$$

Donde:

[NaCN]: Concentración de cianuro de sodio en g/ml

 $V_a$ : Volumen de la alícuota en ml

Para un volumen de alícuota de 10 mL se tiene el siguiente factor:

$$Factor = \frac{0.0025}{10} * 10^6$$

$$Factor = 250 ppm$$

Entonces la ecuación para hallar la fuerza de cianuro de sodio es la siguiente:

$$%NaCN = V_{AgNO_3} * Factor$$
 Ecu. (5-4)

Donde:

 $V_{AgNO_3}$ : Volumen consumido de nitrato de plata en ml

### 5.3.3. Cantidad de cianuro libre

$$CN^{-} = \frac{[NaCN]}{1000} * \frac{P.MCN^{-}}{P.M.NaCN} * \frac{Wp}{1000} * (100 - \%S)$$
 Ecu. (5-5)

Donde:

CN<sup>-</sup>: Cantidad de cianuro libre en g

[NaCN]: Concentración de cianuro de sodio en ppm

P. MCN<sup>-</sup>: Peso molecular de cianuro libre en g/mol

P. M NaCN: Peso molecular del cianuro de sodio en g/mol

Wp: Peso de pulpa en g

%S: Porcentaje de sólidos

### 5.4. Determinación de solidos

Es importante determinar el porcentaje de sólidos para poder retirar la cantidad necesaria para tener o llegar a un 50 % de sólidos, esto con el propósito de simular el espesador de placas. Para poder determinar el porcentaje de sólidos necesitamos saber la gravedad específica y la densidad de pulpa y reemplazar en la siguiente fórmula:

$$\%S = \frac{(\rho - 1000)}{\rho * K} * 100$$
 Ecu. (5-6)

Donde:

 $\rho$ : Densidad de pulpa

K: Constante de sólidos

Además:

$$K = \frac{G.E - 1}{G.E}$$
 Ecu. (5-7)

Donde:

G. E: Gravedad específica

### 5.5. Sedimentación de sólidos

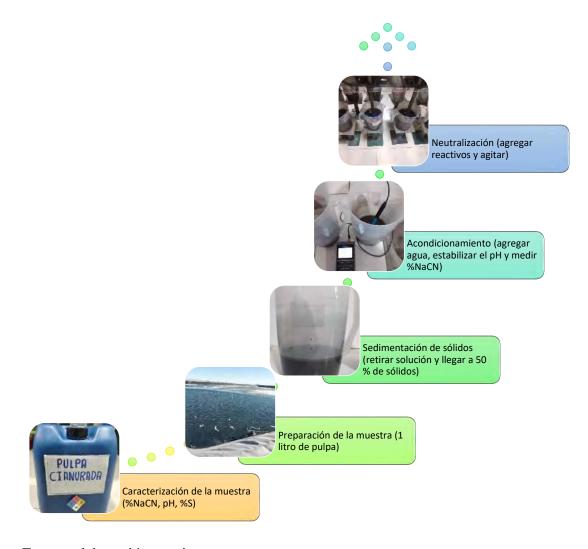
El circuito de neutralización tiene un espesador lamella (espesador de placas), este espesador nos da dos productos: solución barren que recircula al proceso y una pulpa con 50 % de sólidos, es por ello por lo que, para simular este fenómeno, sedimentamos los sólidos y mediante los cálculos recuperaremos una cierta cantidad de solución suficiente para obtener una pulpa con el 50 % de sólidos.

## 5.6. Pruebas preliminares

En la figura 18 se da detalles de las condiciones de las pruebas de degradación en el laboratorio:

Figura 19

Flujograma de las pruebas de degradación



### 5.6.1. Primera prueba preliminar del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / CN<sup>-</sup>

### 5.6.1.1. Caracterización de la muestra

### a) Determinación de porcentaje de sólidos

Para la determinación del porcentaje de sólidos usaremos los siguientes datos en las ecuaciones 5.6 y 5.7, (G.E: 2.78 y Densidad de pulpa: 1290 g/L)

$$K = \frac{2.78 - 1}{2.78}$$

$$K = 0.64$$

Luego:

$$%S = \frac{(1290 - 1000)}{1290 * 0.64} * 100$$

$$%S = 35.11 \&$$

### b) Determinación de cantidad de cianuro libre

Según la titulación que realizamos a nuestra muestra, obtuvimos un consumo de 2.76 ml de nitrato de plata.

Por lo tanto:

$$[NaCN] = V_{AgNO_3} * Factor$$
  
 $[NaCN] = 3.72 * 250 ppm$   
 $[NaCN] = 930 ppm$ 

Luego:

$$CN^{-} = \frac{[NaCN]}{1000} * \frac{P.MCN^{-}}{P.MNaCN} * \frac{Wp}{1000} * (100 - \%S)$$

$$CN^{-} = \frac{930 \ ppm}{1000} * \frac{26 \frac{g}{mol}}{49 \frac{g}{mol}} * \frac{1290}{1000} * (100 - 35.11)$$

$$CN^{-} = 0.413 \ g$$

### c) Medición del pH

El pH que registra el potenciómetro es de 10.67

### 5.6.1.2. Preparación de la muestra

Se pesa 1290 g de pulpa en jarras que equivalen a un litro de pulpa.

#### 5.6.1.3. Sedimentación de sólidos

Para este procedimiento se dejó en reposo durante aproximadamente 10 minutos, tiempo en el cual se logra una sedimentación considerable para recuperar la solución que recirculará en el proceso.

En la caracterización de la muestra tenemos un 35.11 % de sólidos, y estos son equivalentes a 452.92 gramos de sólidos, entonces para tener una pulpa con el 50 % de sólidos se tiene que retirar 384.16 g de solución.

#### 5.6.1.4. Acondicionamiento de la muestra

Para este procedimiento reponemos la cantidad de solución retirada anteriormente para que tenga las mismas condiciones. No obstante, al reponer agua industrial, este afecta en la cantidad del cianuro libre y el pH registrado anteriormente; por ende, se hace una nueva caracterización de las muestras.

#### a) Determinación de la cantidad de cianuro

Según la titulación que realizamos a nuestra muestra, obtuvimos un consumo de 1.4 ml de nitrato de plata.

Por lo tanto:

$$[NaCN] = V_{AgNO_3} * Factor$$
  
 $[NaCN] = 3.16 * 250 ppm$   
 $[NaCN] = 790 ppm$ 

Luego:

$$CN^{-} = \frac{[NaCN]}{1000} * \frac{P.MCN^{-}}{P.MNaCN} * \frac{Wp}{1000} * (100 - \%S)$$

$$CN^{-} = \frac{790 \ ppm}{1000} * \frac{26 \frac{g}{mol}}{49 \frac{g}{mol}} * \frac{1290}{1000} * (100 - 35.11)$$

$$CN^{-} = 0.35 \ g$$

### b) Medición del pH

El potenciómetro registró un pH de 9.37, es por ello que se procedió a agregar 0.5 g de hidróxido de sodio y la nueva lectura de pH fue de 11.23.

#### 5.6.1.5. Neutralización

Se tomo de base la ecuación estequiométrica donde interactúan los ambos reactivos y el cianuro de sodio. A continuación, se muestra la siguiente ecuación estequiométrica:

$$2CN^- + H_2O_2 + NaClO \rightarrow 2CNO^- + NaCl + H_2O$$
 Rx. (5-2)

De la ecuación estequiométrica balanceada podemos definir qué, 0.65 g de peróxido de hidrógeno y 1.43g de hipoclorito de sodio reaccionan con 1 g de cianuro libre.

Con los datos calculados anteriormente tenemos que:

Se necesita 0.23 g de peróxido de hidrógeno y 0.5 g de hipoclorito de sodio para formar el radical cianato. Sin embargo, los reactivos a manipular son soluciones: peróxido de hidrógeno al 50% e hipoclorito de sodio al 15%, cuyas densidades son 1.2 g/ml y 1,16 g/ml respectivamente.

Para ello se halla los equivalentes en volumen de cada reactivo aprovechando las densidades y trabajando a una pureza del 100%, estos equivalentes son: 0.38 mL de peróxido de hidrógeno y 2.88 mL de hipoclorito de sodio.

Para esta parte experimental se tomó en cuenta los siguientes parámetros de máximos mínimos y centrales tabla 8:

**Tabla 8**Niveles máximos y mínimos de las variables de peróxido de hidrógeno y tiempo

VARIABLES	MÍNIMO	MÁXIMO	CENTRAL
H2O2 (mL)	0.38	1.14	0.76
TIEMPO (min)	15.00	60.00	37.5

Según el diseño central compuesto, se estimaron 11 ensayos: 4 puntos del cuadrado, 3 puntos centrales y 4 puntos axiales. A continuación, se muestra la distribución de ensayos de la tabla 9:

**Tabla 9**Distribución de ensayos y resultados del peróxido de hidrogeno Vs el tiempo

_							
	Ensayo	Escala c	odificada	Escala na	Escala natural		
		X1	X2	A	С	Y	_
	C-1	-1	-1	0.38	15.00	Y1	
	C-2	1	-1	1.14	15.00	Y2	
	C-3	-1	1	0.38	60.00	Y3	
	C-4	1	1	1.14	60.00	Y4	
	C-5	-1.41421	0	0.22	37.50	Y5	
	C-6	1.41421	0	1.30	37.50	Y6	
	C-7	0	-1.41421	0.76	5.68	Y7	
	C-8	0	1.41421	0.76	69.32	Y8	
	C-9	0	0	0.76	37.50	Y9	
	C-10	0	0	0.76	37.50	Y10	
	C-11	0	0	0.76	37.50	Y11	

Fuente: elaboración propia

## 5.6.2. Segunda prueba preliminar NaClO / CN

Para esta prueba preliminar se consideraron los mismos datos calculados en la prueba de degradación con peróxido de hidrógeno.

Se tomó los siguientes parámetros tabla 10, respetando la ecuación estequiométrica.

**Tabla 10** *Niveles máximos y mínimos de las variables: hipoclorito de sodio y tiempo* 

VARIABLES	MÍNIMO	MÁXIMO	CENTRAL
NaCLO	2.88	3.88	3.4
TIEMPO	15.00	60.00	37.5

Nota. Fuente: elaboración propia

Del mismo modo se usó el diseño central compuesto. Como se observa en la tabla 11.

**Tabla 11**Distribución de ensayos y resultados del hipoclorito de sodio Vs el tiempo

Ensayo	Escala co	Escala codificada		ural	Respuesta
	X1	X2	A	С	Y
C-1	-1	-1	2.88	15.00	Y1
C-2	1	-1	3.88	15.00	Y2
C-3	-1	1	2.88	60.00	Y3
C-4	1	1	3.88	60.00	Y4
C-5	-1.41421	0	2.67	37.50	Y5
C-6	1.41421	0	4.09	37.50	Y6
C-7	0	-1.41421	3.38	5.68	Y7
C-8	0	1.41421	3.38	69.32	Y8
C-9	0	0	3.38	37.50	<b>Y</b> 9
C-10	0	0	3.38	37.50	Y10
C-11	0	0	3.38	37.50	Y11

Fuente: elaboración propia

# 5.7. Pruebas de degradación de cianuro en efluentes líquidos utilizando peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio.

También se tomaron los datos calculados anteriormente. Sin embargo, se hizo la elección de las cantidades óptimas de peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio definidas en las pruebas preliminares.

A continuación, en la tabla 12 se muestra las variables evaluadas en el proceso, indicando sus mínimos, máximo y centrales.

**Tabla 12**Niveles máximos y mínimos de las variables de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y tiempo

VARIABLES	MÍNIMO	MÁXIMO	CENTRAL
$H_2O_2$	0.7	1.7	1.2
NaCLO	3	4	3.5
TIEMPO	15	40	27.5

Nota. Fuente: elaboración propia

Un diseño compuesto central es un diseño factorial o fraccionado con puntos centrales complementados por un grupo de puntos axiales (también llamados puntos en estrella) que permiten evaluar la curvatura. Los diseños compuestos centrales se utilizan porque son especialmente útiles en experimentos secuenciales porque a menudo nos permiten extender experimentos factoriales previos agregando ejes y centrales, y también nos permiten estudiar las relaciones y respuestas de los factores. Para los cálculos de diseño factorial se efectuaron corridas de este diseño  $2^k$ , puntos axiales 2k y  $n_c$  centrales en total se realizó 17 pruebas de degradación (8 Puntos factoriales, 6 puntos axiales, 3 réplicas en el centro). A continuación, se observa la tabla

**Tabla 13** *Variables en escala natural y codificada con centrales y puntos axiales.* 

Ensayo	Е	scala codifi	ca	Esc	ala natura	ıl	Respuesta
	X1	X2	X3	A	В	С	Y
C-1	-1	-1	-1	0.70	3	15	Y1
C-2	1	-1	-1	1.70	3	15	Y2
C-3	-1	1	-1	0.70	4	15	Y3
C-4	1	1	-1	1.70	4	15	Y4
C-5	-1	-1	1	0.70	3	40	Y5
C-6	1	-1	1	1.70	3	40	Y6
C-7	-1	1	1	0.70	4	40	Y7
C-8	1	1	1	1.70	4	40	Y8
C-9	1.73205	0	0	0.36	3.5	27.50	Y9
C-10	1.73205	0	0	2.04	3.5	27.50	Y10
C-11	0	-1.73205	0	1.20	2.66	27.50	Y11
C-12	0	1.73205	0	1.20	4.34	27.50	Y12
C-13	0	0	-1.73205	1.20	3.5	6.48	Y13
C-14	0	0	1.73205	1.20	3.5	48.52	Y14
C-15	0	0	0	1.20	3.5	27.50	Y15
C-16	0	0	0	1.20	3.5	27.50	Y16
C-17	0	0	0	1.20	3.5	27.50	Y17

Fuente: elaboración propia

Según el diseño central compuesto se realizaron 17 ensayos: 8 puntos en el cubo, 8 puntos axiales y 3 puntos centrales. A continuación, mostramos los ensayos y las condiciones, además de los resultados.

## Prueba 1:

TI (	EMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
	0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
	15	5.74	0.00254	98.36	$H_2O_2$ : 0.7 mL $NaClO$ : 3 mL

## Prueba 2:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
15	3.99	0.00177	98.86	$H_2O_2$ : 1.7 mL $NaClO$ : 3 mL

## Prueba 3:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11% $H_2O_2$ : 0.7 mL
15	2.38	0.00105	99.32	NaClO: 4 mL

## Prueba 4:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11% $H_2O_2$ : 1.7 mL
15	1.33	0.00059	99.62	<i>NaClO</i> : 4 mL

## Prueba 5:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
40	0.7	0.00031	99.80	$H_2O_2$ : 0.7 mL $NaClO$ : 3 mL

## Prueba 6:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
40	0.04	0.00002	99.99	$H_2O_2$ : 1.7 mL $NaClO$ : 3 mL

## Prueba 7:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
40	1.01	0.00045	99.71	$H_2O_2$ : 0.7 mL $NaClO$ : 4 mL

## Prueba 8:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
40	0.07	0.00003	99.98	$H_2O_2$ : 1.7 mL $NaClO$ : 4 mL

## Prueba 9:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	CN (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
27.5	0.81	0.00036	99.77	$H_2O_2$ : 0.36 mL $NaClO$ : 3.5 mL

## Prueba 10:

	EMPO min)	CN (ppm)	CN(g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
	0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
2	27.5	0.1	0.00005	100	$H_2O_2$ : 2.04 mL $NaClO$ : 3.50 mL

## Prueba 11:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
27.5	1.61	0.00071	99.54	$H_2O_2$ : 1.2 mL $NaClO$ : 2.66 mL

## Prueba 12:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	CN(g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
27.5	0.67	0.00029	99.81	$H_2O_2$ : 1.2 mL $NaClO$ : 4.34 mL

## Prueba 13:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
6.48	7.28	0.00323	97.92	$H_2O_2$ : 1.2 mL $NaClO$ : 3.50 mL

## Prueba 14:

TIEMPO (min)	CN (%)	CN (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
48.52	0.52	0.00023	99.85	$H_2O_2$ : 1.2 mL $NaClO$ : 3.50 mL

## Prueba 15:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
27.5	0.81	0.00036	99.77	$H_2O_2$ : 1.2 mL $NaClO$ : 3.50 mL

## Prueba 16:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	790	0.35	0	% SOLIDOS: 35.11%
27.5	0.77	0.00034	99.78	$H_2O_2$ : 1.2 mL $NaClO$ : 3.50 mL

## Prueba 17:

TIEMPO (min)	CN (ppm)	<i>CN</i> (g)	EFICIENCIA (%)	DATOS
0	0.035	0.035	0	% SOLIDOS: 35.11%
27.5	0.70	0.00031	99.80	$H_2O_2$ : 1.2 mL $NaClO$ : 3.50 mL

## CAPÍTULO VI

### ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 6.1. Diseño compuesto central con Minitab para el peróxido de hidrogeno y el tiempo.

En la tabla 14 se observaremos los resultados obtenidos en las pruebas

**Tabla 14**Distribución de ensayos y resultados del peróxido de hidrogeno Vs el tiempo

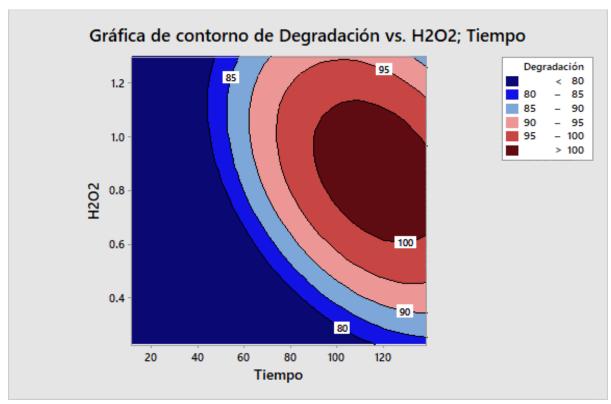
ENSAYO	H2O2 (mL)	TIEMPO (min)	CN (g/L)	CN (ppm)	DEGRADACIÓN (%)
1	0.38	15.00	0.1100	110.01	42.12
2	1.14	15.00	0.0575	57.57	69.72
3	0.38	60.00	0.0089	8.93	95.33
4	1.14	60.00	0.0042	4.24	97.77
5	0.22	37.50	0.0858	85.88	54.84
6	1.30	37.50	0.0127	12.92	93.29
7	0.76	5.68	0.1134	113.43	40.34
8	0.76	69.32	0.0002	0.38	99.87
9	0.76	37.50	0.0155	15.49	91.85
10	0.76	37.50	0.0146	14.63	92.31
11	0.76	37.50	0.0154	15.39	91.92

Nota. Fuente: Elaboración propia

En la tabla 14, se observa 11 ensayos, de los cuales el ensayo número 7 muestra una degradación de 99.87% en el cual contiene 0.38 ppm de CN- en un tiempo de 69.32 min con una dosificación de 0.76 mL H2O2, logrando estar por debajo de los límites permisibles, pero con un tiempo mayor a una hora y en el ensayo número 1 se obtuvo una degradación de 42.12% en un tiempo mínimo de 15 min, y una dosificación mínima de 0.38 ml logrando 110.01 de CN\_ que se encuentra muy por encima de los límites permisibles.

Según los resultados de la prueba preliminar se tiene la siguiente gráfica de contornos:

**Figura 20**Gráfica de contorno de degradación versus peróxido de hidrógeno y tiempo



Nota. Fuente: elaboración propia

En la figura 19, donde se detalla el porcentaje de degradación, se observa que en cada color hay una % de degradación, por ejemplo, en el color azul obtenemos una degradación de 80%, para llegar a una degradación que esté por debajo de los límites permisibles se observa en el color marrón oscuro donde se llegaría a degradación es del 100%

Optimizando las variables para un valor objetivo de degradación 99.8% (0.7 ppm  $CN^-$ ), se tiene los siguientes valores:

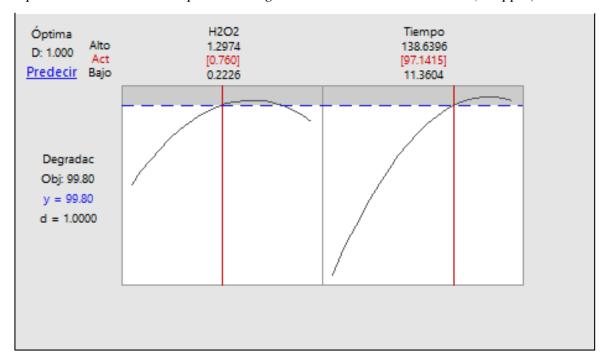


Figura 21 Optimización de variables para una degradación de cianuro al 99.8 % (0.7 ppm)

De la figura 20 se deduce los valores óptimos para una degradación del 99.8 % (0.7 ppm *CN Total*) utilizando solo el peróxido de hidrógeno es 0.76 ml en un tiempo de 97.14 minutos.

Resultados

## 6.2. Diseño compuesto central con Minitab para el hipoclorito de sodio y el tiempo

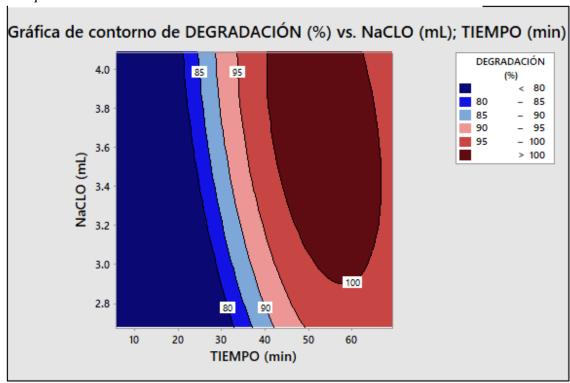
En la tabla 15 se observan los resultados del hipoclorito vs el tiempo, también se analiza el grafico de contornos y la optimización de variables.

**Tabla 15**Distribución de ensayos y resultados de la degradación con hipoclorito de sodio

ENSAYO	NaCLO (mL)	TIEMPO (min)	CN (g/L)	CN (ppm)	DEGRADACIÓN
1	2.88	15.00	0.1555	155.4700	55.58
2	3.88	15.00	0.1110	111.0200	68.28
3	2.88	60.00	0.0007	0.7000	99.98
4	3.88	60.00	0.0004	0.3500	99.90
5	2.67	37.50	0.0568	56.8400	83.76
6	4.09	37.50	0.0004	0.3500	99.97
7	3.38	5.68	0.2107	210.7350	39.79
8	3.38	69.32	0.0005	0.5250	99.96
9	3.38	37.50	0.0171	17.0800	95.12
10	3.38	37.50	0.0176	17.6400	94.96
11	3.38	37.50	0.0167	16.6950	95.23

Según los resultados en la prueba preliminar, de interacción de NaClO y tiempo, obteniendo tres ensayos con un % de degradación mayor a 99.80 cumpliendo L.M.P.

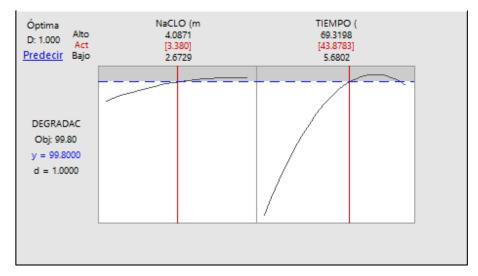
**Figura 22**Gráfica de contornos de degradación versus hipoclorito de sodio y tiempo



Nota. Fuente: elaboración

En la figura 21 del diagrama de contorno se observa el porcentaje de degradación de hipoclorito de sodio vs tiempo donde nos da una representación de por áreas.

**Figura 23** *Optimización de variables para una degradación de 99.8% (0.7 ppm)* 



Nota. Fuente: elaboración

En la figura 22 se deduce que para lograr una degradación del 99.8 %, degradación al cual queda 0.7 ppm de  $CN^-$ , se requiere de 3.4 mL de hipoclorito de sodio y un tiempo de 43.9 minutos.

# 6.3. Diseño compuesto central con Minitab del peróxido de hidrogeno con hipoclorito de sodio y el tiempo.

La siguiente tabla presenta el diseño experimental (con una prueba extrema y tres pruebas centrales). La matriz de escala codificada contiene columnas (X1, X2 y X3) correspondientes a los tres factores en estudio, expresados en la escala natural (A, B y C). Tenga en cuenta también que están organizados en orden estándar, cada columna comienza con el signo - y los signos se van alternan. Por supuesto, la respuesta del diseño depende del objetivo del experimento representa la degradación de cianuro y la columna de % de degradación se llena con datos del experimento resultante

**Tabla 16** *Resumen de ensayos y resultados* 

ENSAYO	$H_2O_2$ (mL)	NaCLO (mL)	TIEMPO (min)	CN (ppm)	CN (g)	DEGRADACCIÓN (%)
1	0.70	3.00	15.00	5.74	0.0025	98.36
2	1.70	3.00	15.00	3.99	0.0018	98.86
3	0.70	4.00	15.00	2.38	0.0011	99.32
4	1.70	4.00	15.00	1.33	0.0006	99.62
5	0.70	3.00	40.00	0.70	0.0003	99.80
6	1.70	3.00	40.00	0.04	0.0000	99.99
7	0.70	4.00	40.00	1.01	0.0004	99.71
8	1.70	4.00	40.00	0.07	0.0000	99.98
9	0.36	3.50	27.50	0.81	0.0004	99.77
10	2.04	3.50	27.50	0.10	0.0000	99.97
11	1.20	2.66	27.50	1.61	0.0007	99.54
12	1.20	4.34	27.50	0.67	0.0003	99.81
13	1.20	3.50	6.48	7.28	0.0032	97.92
14	1.20	3.50	48.52	0.52	0.0002	99.85
15	1.20	3.50	27.50	0.81	0.0004	99.77
16	1.20	3.50	27.50	0.77	0.0003	99.78
17	1.20	3.50	27.50	0.70	0.0003	99.80

Nota. Fuente: elaboración propia

En la tabla 16 se observa el resumen de las pruebas realizadas, de las cuales los resultados satisfactorios son las pruebas 5,6,8,10,12.14.16 y 17, estas pruebas están por debajo de los límites permisibles (0.8 ppm), de estos resultados satisfactorios el mejor resultado es el número 10 en el que se usa 2.04 ml de H2O2 con 3.50 ml de NaClO en un tiempo de 27.50 obtenemos una degradación de 0.10 ppm,

#### 6.4. Cálculo de efectos

Para saber cuantitativamente cómo las variables afectan sobre la degradación del cianuro, se deben realizar cálculos sobre los efectos, definidos como las diferencias entre el valor de la respuesta. Se describen en detalle en la siguiente tabla 17.

**Tabla 17** *Coeficientes codificados* 

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	99.7835	0.0912	1094.56	0.000	
H2O2	0.1169	0.0428	2.73	0.029	1.00
NaCLO	0.1519	0.0428	3.55	0.009	1.00
TIEMPO	0.4808	0.0428	11.23	0.000	1.00
H2O2*H2O2	0.0300	0.0471	0.64	0.545	1.16
NaCLO*NaCLO	-0.0390	0.0471	-0.83	0.435	1.16
TIEMPO*TIEMPO	-0.3183	0.0471	-6.75	0.000	1.16
H2O2*NaCLO	-0.0150	0.0559	-0.27	0.796	1.00
H2O2*TIEMPO	-0.0425	0.0559	-0.76	0.472	1.00
NaCLO*TIEMPO	-0.2275	0.0559	-4.07	0.005	1.00

Nota. Fuente: elaboración propia

#### 6.5. Análisis de varianza

Para determinar la verdadera magnitud de los efectos de las variables consideradas, se utiliza el análisis de varianza para evaluar la importancia de los efectos en el diseño experimental. A través de este análisis se examina cuál de las siguientes variables se ha declarado como verdaderamente importante en este estudio. El mecanismo exacto para medir los efectos de las variables e interacciones del estudio se basa en el teorema de Cochran.

Si se cumple la relación definida en la ecuación anterior y si el valor p es <0,05 entonces los valores se presentan en la Tabla 18.

**Tabla 18** *Análisis de varianza* 

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	5.42989	0.60332	24.10	0.000
Lineal	3	3.65829	1.21943	48.72	0.000

H2O2	1	0.18660	0.18660	7.46	0.029
NaCLO	1	0.31499	0.31499	12.58	0.009
TIEMPO	1	3.15669	3.15669	126.12	0.000
Cuadrado	3	1.34130	0.44710	17.86	0.001
H2O2*H2O2	1	0.01012	0.01012	0.40	0.545
NaCLO*NaCLO	1	0.01713	0.01713	0.68	0.435
TIEMPO*TIEMPO	1	1.14209	1.14209	45.63	0.000
Interacción de 2 factores	3	0.43030	0.14343	5.73	0.027
H2O2*NaCLO	1	0.00180	0.00180	0.07	0.796
H2O2*TIEMPO	1	0.01445	0.01445	0.58	0.472
NaCLO*TIEMPO	1	0.41405	0.41405	16.54	0.005
Error	7	0.17521	0.02503		
Falta de ajuste	5	0.17474	0.03495	149.78	0.007
Error puro	2	0.00047	0.00023		
Total	16	5.60509			

R-Cuadrada=96.87

R-Cuadrada(ajustada)=92.86%

Error estándar = 0.15570

La Tabla 18 presenta un análisis de varianza (ANOVA) que exhibe el modelo matemático de variabilidad. Tras la identificación de los efectos y la consideración del análisis de varianza, se deriva un modelo matemático lineal que constituye una representación lógica y cualitativa del experimento. Este modelo combina las variables en el diseño central compuesto, permitiendo predecir el porcentaje de degradación. En este proceso se obtiene el modelo matemático lineal. De la siguiente ecuación:

% = 90.12 + 0.343 H2O2 + 2.47 NaCLO + 0.2861 TIEMPO -0.0020TIEMPO\*TIEMPO Degradación

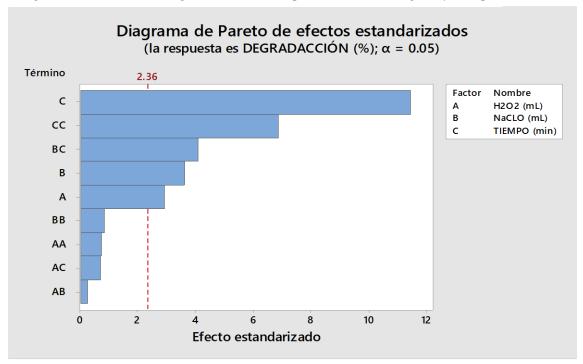
- 0.00680 H2O2\*TIEMPO - 0.03640 NaCLO\*TIEMPO

Para ello determinaremos el coeficiente de regresión donde se vio que variables no son significativas.

#### 6.6. Análisis de reportes gráficos

El uso de representación gráfica estadística nos ayuda a comprender y analizar el impacto de cada factor de forma más directa y sencilla. Se utilizó Minitab para crear estos gráficos. Uno de los gráficos más intuitivos e informativos es el diagrama de Pareto estandarizado que se muestra en la Figura 23. Se observa que le valor critico es 2.36 que nos indicara que variable es significativa y no significativa, en el grafico muestra claramente que las variables C (Tiempo) es el más influyente y interacción de las variables BC (NaClO; Tiempo) son fluyentes dentro del modelo siendo significativos y las variables B y A son ligeramente significativas, En contraste, la interacción de las variables A y C no muestra significancia en el modelo, a pesar de que la variable c es la más influyente.

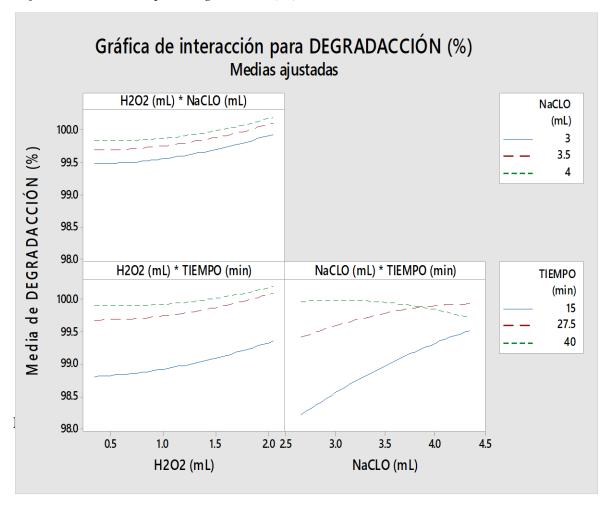
**Figura 24**Diagrama de Pareto de degradación versus peróxido de hidrógeno y tiempo



Nota. Fuente: elaboración propia

En la Figura 24, se aprecia el grafico de la interacción entre las dos variables del modelo y su impacto en el porcentaje de degradación.

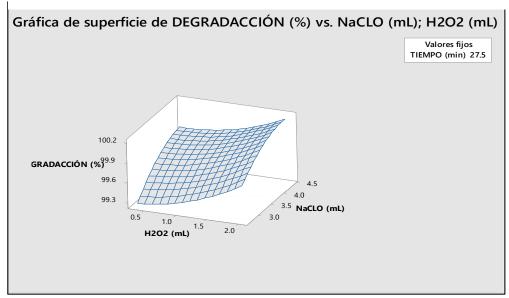
Figura 25
Grafica de interacción para degradación (%)



Sin embargo, la influencia estadística de la variable c (NaClO) interactuando con la variable A (H2O2), como se muestra en la Figura 24, no es significativa. No obstante, es evidente que el tiempo juega un papel crucial en la reducción del cianuro. Curiosamente, la eficiencia de la reacción disminuye con el tiempo, a medida que se reduce la concentración del eliminador. Esta disminución de la concentración sirve como un factor vital que afecta la velocidad de reacción.

Como se puede observar en la Figura 24, la interacción entre la variable B (NaClO) y la variable A (H2O2) no tiene efecto estadísticamente significativo y el mayor efecto se obtiene en las pruebas con la interacción del tiempo, pero el factor tiempo es visible. Esto es muy importante para la degradación del cianuro. Sin embargo, la concentración de cianuro disminuye con el tiempo a medida que ocurren reacciones con los reactivos y de acuerdo con su concentración afecta la velocidad de reacción.

**Figura 26**Gráfica de superficie de degradación H2O2 Y NaClO

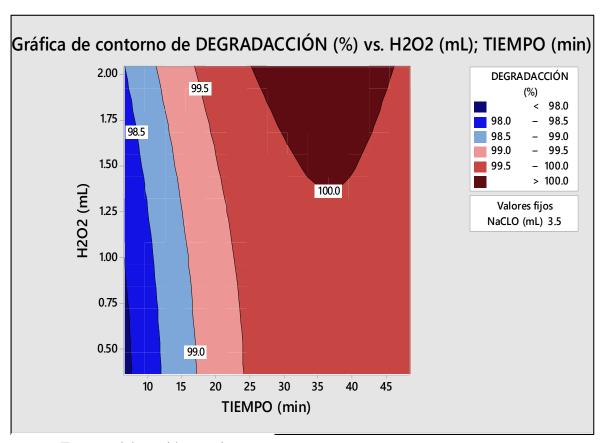


Nota. Fuente: elaboración propia

La Figura 25 muestra que el punto el % de degradación del cianuro más alto se encuentra en la esquina superior derecha del gráfico, coincidiendo con altas concentraciones de peróxido de hidrógeno (H2O2) e hipoclorito de sodio (NaClO). El valor de descomposición más alto se ubica en la esquina inferior izquierda del gráfico, coincidiendo con concentraciones y coeficientes bajos de peróxido de hidrógeno (H2O2) e hipoclorito de sodio (NaClO). Minitab establece el valor del tiempo. a 27,5 con valor estable y puntos para dos variables: dosis de H2O2 y NaClO; El porcentaje de degradación es ascendente hasta que se elimina el cianuro.

En el gráfico de contornos (figura 26) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vs tiempo a un valor fijo de 3.5ml NaClO que viene a ser el valor central, observamos que el tiempo es la variable más significativa, debido a que se puede dosificar hasta el máximo con H2O2 y no logramos obtener la degradación que estarán por debajo de los limites permisibles (0.8 ppm), el color azul de que tiene una dosificación de 0 a 2 ml de H2O2 y un tiempo de 0 a 12 min llega a una dosificación de 98.5%.

**Figura 27** *Grafica de contorno de degradación H2O2 Y NaClO Y TIEMPO* 

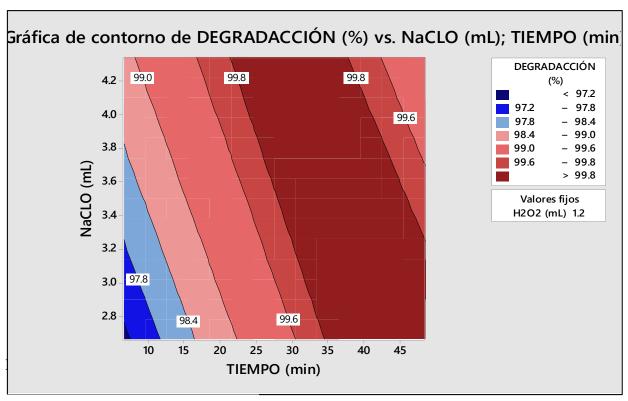


Nota. Fuente: elaboración propia

En la gráfica de contorno el color celeste representa la degradación de 99 % en un promedio de tiempo de 12 a 17 min, en el contorno de color naranja se tiene una degradación de 99.5%.

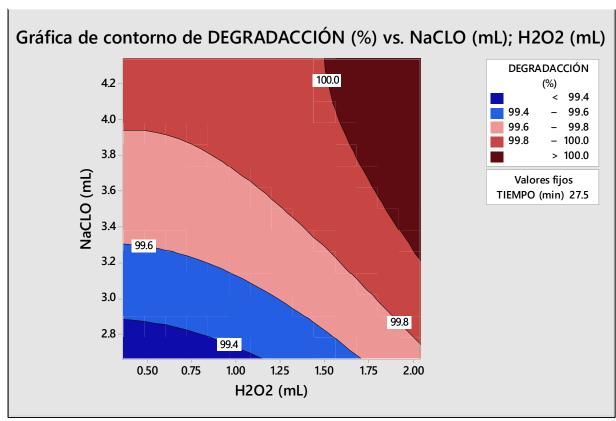
para una degradación del 100% se necesita un tiempo de 28 min y con 2 ml de  $H_2O_2$ , como también a una dosificación de 1.45 ml de  $H_2O_2$ , Para un tiempo de 35 min llegamos a una degradación de un 100% .

**Figura 28** *Grafica de contorno de degradación H2O2 Y NaClO Y TIEMPO* 



Nota. Fuente: elaboración propia

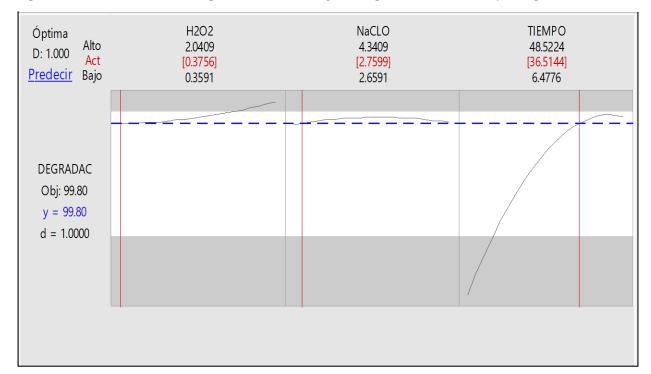
En el gráfico de contornos de la figura 27 se observa, para las variables de NaClO vs tiempo con una variable constante de 1.2ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtenemos una degradación de 99.8% con la interacción de 4.2 ml NaClO y un tiempo de 24min, estando por debajo de los limites permisibles



**Figura 29**Grafica de contorno de degradación H2O2 Y NaClO Y TIEMPO

Nota. Fuente: elaboración propia

En el gráfico de contornos de la figura 28 se observa, la interacción de NaClO vs H2O2 y para un tiempo fijo de 27.5, en el cual obtenemos una degradación de 99.8%, con 2.5 ml de NaClO y 2 ml  $H_2O_2$ , y obtenemos una degradación del 100% con una interacción de 4.2 ml de NaClO Y 1.60 ml en el gráfico de color marrón oscuro.



**Figura 30** *Optimización de variables de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y tiempo* 

Nota. Fuente: elaboración propia

En la figura 29 de acuerdo a la optimización software MINITAB de variables de peróxido de hidrogeno de sodio y tiempo, se observa que a partir 99.80 (la línea azul) se obtiene una degradación que está por debajo de los limites permisibles y los valores óptimos serian para el peróxido de hidrogeno es 0.3756, para el hipoclorito 2.7599 a un tiempo de 36.5144.

#### 6.7. Discusión De Resultados

- El resultado obtenido del análisis químico de los efluentes nos dio 790 ppm de cianuro total en la muestra, esto indica la presencia de cianuro en los efluentes de lixiviación por encima de los limites permisibles.
- Las pruebas experimentales preliminares con el diseño central compuesto, desarrollo
   11 ensayos: 4 puntos del cuadrado, 3 puntos centrales y 4 puntos axiales para cada variable:
  - ➤ Utilizando el peróxido de hidrógeno a 0.76 ml en un tiempo de 97.14 minutos se obtuvo una degradación del 99.8 % (0.7 ppm *CN*<sup>-</sup>).
  - ➤ De las pruebas preliminares desarrolladas con el NaClO, se logró una degradación del 99.8 %, equivalente a 0.7 ppm de *CN*<sup>−</sup>, por tanto, se requiere de 3.4 mL de peróxido de hidrogeno y un tiempo de 43.9 minutos.
- Las cantidades mínimas y máximas del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaClO, del diseño experimental es:
   Resumen de las dosificaciones.

**Tabla 19** *Resumen de las dosificaciones.* 

Variables	MÍNIMO	MÁXIMO	CENTRAL
H2O2	0.7	1.7	1.2
NaClO	3	4	3.5
TIEMPO	15	40	27.5

4. Conociendo los resultados de las pruebas preliminares, se realizó las pruebas de degradación con la interacción de las 3 variables, obteniendo información sobre el consumo de la concentración del cianuro. Con el diseño central compuesto donde se desarrolló 17 pruebas: 8 puntos del cuadrado, 6 puntos centrales y 3 puntos axiales. 5. Los resultados favorables de estas pruebas demuestran que se encuentran por debajo de los limites permisibles, se observa en la siguiente tabla 20:

**Tabla 20** *Resumen de ensayos y resultados* 

ENSAYO	$H_2O_2$ (mL)	NaCLO (mL)	TIEMPO (min)	CN (ppm)	DEGRADACCIÓN (%)
5	0.70	3.00	40.00	0.70	99.80
6	1.70	3.00	40.00	0.04	99.99
8	1.70	4.00	40.00	0.07	99.98
10	2.04	3.50	27.50	0.10	99.97
12	1.20	4.34	27.50	0.67	99.81
14	1.20	3.50	48.52	0.52	99.85
17	1.20	3.50	27.50	0.70	99.80

- 6. En el ensayo N° 5 de degradación, se usa 0.70 ml de H2O2 y 3.00 ml NaClO para un tiempo de 40 minutos, el tiempo es el máximo, obteniendo un cianuro total por debajo de los límites permisibles de 0.70 ppm, pero el tiempo de degradación es muy alto
- 7. En el ensayo  $N^{\circ}$  6 de degradación, se usa 1.70 ml de H2O2 y 3.00 ml NaClO para un tiempo máximo de 40 minutos, la cantidad de  $H_2O_2$  es alta y el tiempo es el máximo, obteniendo un cianuro total por debajo de los límites, hasta los 0.04 ppm. y un porcentaje de degradación 99.99%
- 8. En la prueba N° 8 de degradación se usa 1.70 ml de H2O2 y 4.00 ml NaClO para un tiempo máximo de 40 minutos, la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2 y</sub> NaClO es alta y el tiempo es el máximo, obteniendo un cianuro total por debajo de los límites hasta los 0.07 ppm. Y un porcentaje de degradación 99.98%, el mismo porcentaje de degradación obtenemos con los parámetros del ensayo N°6, lo que significa que hay un exceso del reactivo NaClO.
- 9. En el ensayo N° 10 de degradación de usa 2.04 ml de H2O2 y 3.50 ml NaClO para un tiempo mínimo de 27.50 minutos, la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es alta y el tiempo es central,

- obteniendo un cianuro total por debajo de los límites hasta los 0.10 ppm. con porcentaje de degradación 99.97%, reduciendo el tiempo y aumentando la cantidad al máximo de  $H_2O_2$ .
- 10. En el ensayo N° 12 de degradación de usa 1.20 ml de H2O2 y 4.34 ml NaClO para un tiempo mínimo de 27.50 minutos, la cantidad de NaClO es alta y el tiempo es central, obteniendo un cianuro total por debajo de los límites hasta los 0.67 ppm, reduciendo el tiempo y aumentando la cantidad de NaClO.
- 11. En el ensayo N° 14 de degradación de usa 1.20 ml de H2O2 y 3.50 ml NaClO para un tiempo máximo de 48.52 minutos, la cantidad central NaClO y el tiempo es su punto axial, llega a un porcentaje de degradación de 99.85 % con presencia de 0.52 ppm de cianuro estando por debajo de los límites, aumentado el tiempo y disminuyendo la cantidad de NaClO, se obtiene valores semejantes al ensayo N°12.
- 12. En el ensayo central N° 17 de degradación de usa 1.20 ml de H2O2 y 3.50 ml NaClO para un tiempo mínimo de 27.50 minutos, la cantidad central NaClO y el tiempo central, llega a un porcentaje de degradación de 99.80% con presencia de 0.70 ppm de cianuro estando por debajo de los límites.
- 13. Los resultados mostraron que al aumentar la dosis de peróxido de hidrógeno en un 50% de 0.7 a 0.170, el contenido de cianuro total final disminuyó como se esperaba antes de acuerdo a las pruebas preliminares, también se encontró que con una dosis de cloro del 15%. De 3.00 a 4.00 hay una disminución significativa en el contenido total de cianuro final. Se explica que una vez superada la dosis de peróxido de hidrogeno se logra el efecto de formación de oxígeno singlete, lo que sugiere que a mayor cantidad de este químico se consumirá más cloro presente, inhibiendo las formas cloraminas, pero en

cantidades excesivas. También resulta en la pérdida de la sustancia química por descomposición, ya que no contiene impurezas que puedan oxidarse, por lo que se disocia en compuestos originales, es decir, moléculas de agua y oxígeno.

- 14. Significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95% son tres efectos, como lo indican los valores de p inferiores a 0,05 en la tabla ANOVA, que mostró la variabilidad reducida de cada efecto. El efecto de descomposición significativo y representativo es aplicable en este caso, donde (C) (BC) (B) (A) adquiere importancia. Además, la interacción de concentración (AB) resulta insignificante.
- 15. Obteniendo el siguiente modelo matemático:

y=90.12 + 0.343 H2O2 + 2.47 NaClO + 0.2861 TIEMPO – 0.0020TIEMPO\*TIEMPO - 0.00680 H2O2\*TIEMPO - 0.03640 NaClO\*TIEMPO

#### **Conclusiones**

Primero: Se logró degradar el cianuro total hasta 0.04mL, con la aplicación de hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno demostrando ser altamente efectiva en la reducción del cianuro total presente en los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. A través de este proceso, hemos logrado alcanzar y mantener estar por debajo de los limites permisibles de cianuro total (8 ppm). La ecuación de degradación de acuerdo al diseño central compuesto es:

y=90.12 + 0.343 H2O2 + 2.47 NaClO + 0.2861 TIEMPO – 0.0020TIEMPO\*TIEMPO – 0.00680 H2O2\*TIEMPO - 0.03640 NaClO\*TIEMPO.

Segundo: Se ha alcanzado con éxito la degradación de los efluentes de la empresa CEPROMET Minera Porvenir por debajo de los límites permitidos. Este logro se ha obtenido al utilizar una cantidad óptima de 0.375 ml de peróxido de hidrógeno por cada litro de pulpa, lo que demuestra una solución efectiva y eficiente para el tratamiento de los efluentes.

Tercero: Se degradó los efluentes de la empresa CEPROMET Minera Porvenir por debajo de los límites permitidos. Este logro se ha materializado mediante el uso óptimo de 2.75 ml de hipoclorito de sodio por cada litro de pulpa.

Cuarto: Se obtuvo la degradación de los efluentes de la empresa CEPROMET Minera Porvenir, logrando mantener los niveles por debajo de los límites permitidos en un tiempo de 36.5 minutos.

#### Recomendaciones

A los futuros investigadores y a todas las partes interesadas o responsables en el manejo del cianuro, incluyendo autoridades regulatorias ambientales, empresas mineras, instituciones de investigación, consultoras ambientales, organizaciones no gubernamentales (ONGs) de medio ambiente y organismos internacionales relacionados con la gestión sostenible de recursos.

- 1. Trabajar con los niveles de cloro y peróxido de hidrógeno por debajo de los 4.34 mg/l y 2 mg/l respectivamente durante el proceso. Si se supera estos valores puede ocasionar la formación de Cloraminas, compuestos contaminantes, y provocar pérdidas por descomposición. Esta precaución garantiza una operación eficiente y minimiza los posibles impactos ambientales adversos, optimizando así el proceso de tratamiento de efluentes.
- 2. Se aconseja mantener el nivel de pH por encima de 10.5 al manipular cianuro en el proceso de tratamiento. Esta medida es crucial, para garantizar un entorno seguro y eficiente, minimizando los riesgos asociados con la manipulación de esta sustancia
- 3. Trabajar en un entorno alcalino para optimizar la degradación. Esto mejora la eficiencia en la eliminación de contaminantes como el cianuro, previene subproductos no deseados, la alcalinidad evita la formación de especies químicas más reactivas.
- 4. Es esencial contar con todos los implementos de seguridad necesarios al trabajar con cianuro. Esto incluye equipos y protocolos que garanticen la protección adecuada del personal, minimizando así los riesgos asociados con la manipulación del cianuro.

#### Bibliografía

- borgogfg. (junio de 2010). Compendio de Propiedades. Obtenido de tabla-termoquimica-4.pdf.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades "ATSDR". (2002). *PERÓXIDO DE HIDRÓGENO*. Atlanta : División de Toxicología ToxFAQs.
- Aguilar Huaylla, F. N. (2015). Efecto del H2O2 y TIO2 en el proceso de detoxificación por fotocatálisis heterogénea de los efluentes de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustin.
- Aguilar Muñoz, L. M., & Duran torres, C. (2011). Química Reactiva con Agua Oxidenada. *Resvista EUREKA*, 446-453.
- Agulari Roca , F. (2011). *Tratamiento de Aguas Contaminadas con Cianuro*. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería .
- Anculle Quispe, F., & Puma Villanueva, S. S. (2015). Aplicación del método de oxidación química con peróxido de hidrógeno (H2O2) para la reducción del cianuro presente en los efluentes de la Planta de Beneficio Sotrami S.A. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustin.
- Arenas Oporto, G. E. (2018). Evaluación de la eficiencia en la degradación del cianuro por fotocatálisis homogenea UV-C/H2O2 a nivel de laboratorio. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustin Arequipa.
- Arévalo Sánchez, C. G. (2011). Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con Peroxido de Hidrogeno en un laboratorio de análisis de minerales. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Arpasi Quisoe, J. D., Flores Mamani, W. J., & Llahuila Quispe, J. M. (2018). Superficeie de respuesta, diseño central compuesto. Puno: Universidad Nacional del Altiplano.

- Ascuña R., V. B., Zela O., J. G., Bolaños S., H. G., Mamani C., P. L., Huamani B., R. P., & Huanca Z., P. K. (2018). Tratamiento de soluciones de cianuro y precipitación de metales por reacción con peróxido de hidrógeno y soda caustica, el método Perso; obtención de lodos económicamente útiles. *Revista Boliviana de Química*, 161 167.
- Auquilla Arévalo, L. M., & Damián Vélez, C. I. (2019). Reducción de cianuro de agua residual proveniente de una empresa metalúrgica por tratamiento oxidativo con peróxido de hidrógeno. Cuenca: Universidad de Cuenca.
- Barrientos, J. C., & Medina, J. D. (2018). Estudio de la reacción de oxidación química de Cianuro para el tratamiento de aguas residuales de una Empresa Minera. *Universidad EAFIT*, 45-50.
- Bolivar, G. (30 de Octubre de 2019). *Lifeder*. Recuperado el 28 de Junio de 2021, de https://www.lifeder.com/peroxido-de-hidrogeno/
- Bolivar, G. (24 de Febrero de 2021). *Lifeder*. Recuperado el 28 de Junio de 2021, de https://www.lifeder.com/hipoclorito-sodio/
- borgogfg. (julio de 2010). *tabla-termoquimica-4.pdf*. Obtenido de https://drjvazque.files.wordpress.com/2020/03/tabla-termoquimica-4.pdf.
- Buitelaar, R. M. (2001). *Aglomeraciones Mineras y Desarrollo Local en LAtino América*. Bogotá: Alfaomega.
- Burbano Muñoz, E. M. (23 de ENERO de 2020). *Neax Soluciones Chile*. Obtenido de https://exsasoluciones.cl/innovadora-solucion-para-tratamiento-de-relaves-mineros/
- Cahuana Hancco, E. J. (2017). Manejo ambiental de efluentes del proceso de cianuracion de oro en la planta de beneficio de la Corporación Minera Ananea S.A. Puno: Universidad Nacional de Altiplano Puno.

- Calderón de Alvarado, J. M. (2014). Efecto del hipoclorito de sodio y sulfuro de sodio en el tratamiento de los efluentes metalúrgicos cianurados. *Theorema UNMSMS*, 155 159.
- Cámara Nacional Forestal. (21 de Agosto de 2018). Recuperado el 13 de Diciembre de 2021, de http://www.cnf.org.pe/Cartilla/AREQUIPA/Arequipa.html#:~:text=La%20regi%C3%B3 n%20Arequipa
- Carranza López, J. F., & Zambrano Crespín, F. S. (2014). *Influencia de la dosificación de cloro y* peróxido de hidrógeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en Minera Yanacocha S.R.L. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo.
- Chemicals, S. (2015). Hoja de datos técnicos de Peróxido de hidrógeno. London: Solvay.
- Constitución Política del Perú. (1993). *Artículo 2 [Titulo I]*. Lima: Congreso de la Republica del Perú.
- D.L N° 17752 Ley General deAguas. (1969). *Artículo 54 [Título III]*. Lima: Congreso de la República del Perú.
- D.L N° 26842 Ley General de Salud. (1997). *Artículo 103; 104 [Título III]*. Lima: Congreso de la República del Perú.
- D.L N° 28611 Ley General del Ambiente. (2005). *Artículo I [Título Preliminar]*. Lima: Congreso de la República del Perú.
- D.S N° 010-2010-MINAM Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero Metalúrgicas. (2010). *Anexo 01*. Lima: Congreso de la República del Perú.
- D.S N° 020-2010-EM Reglamento Ambiental para las Actividades de Exploración Minera. (2010). *Artículos 6; 12 [Título I]*. Lima: Congreso de la República del Perú.

- Departamento Estrella Campos. (23 de Enero de 2020). Obtenido de http://dec.fq.edu.uy/catedra\_inorganica/general1/covalente/toa/cianuro.html#simetria
- Diaz Durango, L. K., & Pérez Mendoza, L. V. (2016). Tratamiento de lodos provenientes de la neutralización de cianuro en el proceso de beneficio de oro en el sur del departamento de Bolivar Colombia. Bolivar: Universidad de Córdoba.
- Estrela, C., Ra Estrela, C., Barbin, E. L., Spano, J. C., Marchesan, M. A., & Pécora, J. D. (2002).

  Mecanismo de acción del hipoclorito de sodio. *Braz Dent J*, 113 117. Recuperado el 21 de Mayo de 2021
- F. Nava, A., E. Rodriguez, E., A. Salas, U., & R. Perez, G. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: *REVISTA DE METALURGIA*, 20-28.
- Fernandéz Pérez, B. (2007). Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. Universidad de Oviedo.
- Gaviria, C., C., A., Meza, S., & A., L. (2006). Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas. *DYNA*, 31 34.
- Gómez Leiva, P. (2012). Degradación de cianuros mediante oxidación química en efluentes industriales. Oviedo: Universidad de Oviedo.
- Google Maps. (30 de Mayo de 2021). Recuperado el 13 de Enero de 2022, de https://www.google.com/maps/place/CEPROMET+MINERA+PORVENIR+S.A.C/@-16.3494961,-
  - 71.5416312,158m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x914249e3fe4cd7bd:0xd1ee11fa409091 17!8m2!3d-16.3495919!4d-71.5414549?hl=es-ES

- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C., & Baptista Lucio, P. (2014). *Metodología de la Investigación*. México: Mc Graw Hill.
- Levenspiel, O. (1986). Ingeniería de las reacciones químicas. Estado de Orejón: REPLA S.A.
- Logsdon, M. J., Hagelstein, K., & Mudder, T. I. (2001). *El Manejo del Cianuro en la Extración de Oro*. Ottawa: The Internaational Counsil on Metals and the Evironment.
- López Otiniano, C. J. (2018). Determinación del tiempo de agitación y volumen óptimo del peróxido de hidrógeno en la degradación del efluente cianurado de la planta de tratamiento de aguas de la empresa Consorcio Minero Horizonte. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo.
- Lovera Dávila , D. F. (2004). Historia, Procesos, Producción y Redes Metalurgicas. *UNMSM*, 13 19.
- Ministerio de Energía y Minas Perú. (15 de Mayo de 2018). Recuperado el 03 de Julio de 2021, de http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/relaveminero
- Mora Palomino, G. L. (2019). Evaluanción del relave minero y su tratamiento en la Planta de Beneficio MVC-2011-II Sayan Lima 2017. Huacho: Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión.
- Ortega Maldonado, D. G. (2014). Estudio de la degradación del cianuro utilizando peróxido de hidrógeno en los efluentes del proceso de cianuración de la empresa Minesadco S.A. ubicada en el sitio El Apache, Cantón Portovelo, Provincia de El Oro, 2014. Machala Ecuador: Universidad Técnica de Machala.
- Padilla Camacho, F., Vargas Aya, C. G., & Colpas Castillo, F. (2017). Degradación de cianuro en aguas residuales provenientes de la actividad minera del Municipio de San Martín de Loba

- (Sur de Bolívar), empleando métodos de oxidación química. Cartagena: Universidad de Cartagena.
- Paytan Espinoza, R. R. (2009). Diseño del reactor para la degradación de cianuro por oxidación química en la Planta de Tratamiento de Efluentes de la Empresa Minera Aurífera Retamas S.A. Huancayo: Universidad Nacional del Centro del Perú.
- Pérez Domínguez, J. C., & Higuera Cobos, O. F. (2008). Análisis termodinámicos de especies cianuradas de oro, plata y cobre sometidas a cementación con zinc y aluminio. Risaralda: Scientia et Technica Año XIV.
- Reglamento Ambiental para las Actividades de Exploración Minera (D.S N° 020-2008.EM). (2008). *Artíulo 6 [Título I]*. Lima: Congreso de la República del Perú.
- Restrepo, O. J., Montoya, C. A., & Muñoz, N. A. (2006). Degradación microbiana de cianuro procedente de las plantas de beneficio de oro mediante una cepa nativa de P.fluorences.

  Medellin: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellin.
- Rumbo Minero. (2 de Febreo de 2020). *Relaves Mineros: Optimizando la Gestión para una lindustria ecoamigable*. Obtenido de https://www.rumbominero.com/revista/relaves-mineros-optimizando-la-gestion-para-una-iindustria-ecoamigable/
- Rupay Güerre, F. (2016). Rremoción del cianuro con el complejo (CuSO4 H2O2) de los efluentes de cianuración de oro para evitar riesgos a la salud y al ambiente. Huancayo: Universidad Nacional del Centro del Perú.
- Sacher, W., Vittor, L., & Infante, C. (2010). Cianuo, La Cara Tóxica del Oro. Quito: CORDAID.
- Scott, J. S., & J, I. (1987). Tecnología de Punta en los Procesos para el Tratamiento de los Efluentes. Ottawa: Mining, Mineral and Metallurgical Process Division, Industrial.

- Sears, F. W., & Salinger, G. L. (1978). *Termodinámica, teorpia cinética y termodinámica estadpistica*. California: Reverte S.A.
- The International Cyanide Managent Code. (23 de Junio de 2021). Obtenido de cyanidecode.org
- Velarde Ampuero, M. F. (2014). Estudio de la investigación para el tratamiento de soluciones residuales del proceso de cianuración mediante la aplicación de sistemas pasivos de la empresa minera El Misti Gold S.A.C. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustin.
- virning. (24 de Enero de 1999). *Laboratotio Químico*. Obtenido de http://laboratorio-quimico.blogspot.com/2014/08/como-es-usado-el-cianuro-en-la-mineria.html

**ANEXOS** 

**ANEXO 01: Matriz de consistencia** 

PROBLEMA	OBJETIVO	HIPÓTESIS	VARIABLE	METODOLOGÍA
P.G: ¿Con la aplicación del hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno se logrará degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles?	O.G: Degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles del promedio anual aplicando hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno,	H.G: Se degrada el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo del límite máximo permisible promedio anual, aplicando el hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno en un determinado tiempo.	% Degradación	Método de investigación Es descriptivo y experimental.  Tipo de investigación Es investigación tecnológica.  Alcance de la investigación Es descriptivo y explicativo  Enfoque de investigación Es cuantitativa y experimental.  Diseño de investigación
P.E.1: ¿Cuál será la cantidad de dosis optima peróxido de hidrógeno para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo los	O.E.1: Determinar la cantidad de dosis optima de hipoclorito de sodio para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los	H.E.1: Se degrada el cianuro total de los efluentes lixiviados de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo del límite promedio anual con 2.9 mL de hipoclorito de sodio.	<ul> <li>Dosis de hipoclorito de sodio</li> <li>Dosis de peróxido de hidrógeno</li> <li>Tiempo</li> </ul>	Utiliza el diseño experimental de factorial diseño central compuesto (DCC), porque utilizaremos más pruebas para tener mejor modelamiento en el software MINITAB.  Población de estudio
límites máximos permisibles del promedio anual?  P.E.2: ¿Cuál será la cantidad de dosis optima de hipoclorito de sodio para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la	límites máximos permisibles del promedio anual.  O.E.2: Determinar la cantidad de dosis de peróxido de hidrógeno para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la	H.E.2: Se degrada el cianuro total de los efluentes lixiviados de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo del	Tempo	Son los relaves provenientes de la lixiviación alcalina de oro y plata de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C.  Tamaño de muestra  Se realizó un muestreo aleatorio de
empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo los límites máximos permisibles del promedio anual?  P.E.3: ¿Cuál será el tiempo	empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles del promedio anual.  O.E.3: Determinar el tiempo	límite promedio anual con 0.4 mL de peróxido de hidrogeno.  H.E.3: Se degrada el cianuro		61 litros de efluentes del proceso de lixiviación alcalina de oro y plata de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. Técnica e instrumentos de recolección
óptimo para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles del promedio anual?	óptimo para degradar el cianuro total de los efluentes de lixiviación de la empresa CEPROMET t Minera Porvenir S.A.C. por debajo de los límites máximos permisibles.	total de los efluentes lixiviados de la empresa CEPROMET Minera Porvenir S.A.C. por debajo del límite promedio anual en un tiempo óptimo de 30 minutos.		de datos  Se aplica la técnica de observación, donde se hace el registro sistemático, valido y confiable de comportamientos y situaciones observables.

# ANEXO 02: Datos técnico del mineral procesado

Procedencia de la relavera "Coriminas" ubicada en el distrito y provincia de Caylloma y mineral de Yuramayo ubicado en el distrito de Vítor, provincia de Arequipa, ambos lugares dentro del departamento de Arequipa; presentando los siguientes tipos mineralógicos

La información sobre análisis mineralógico se pudo obtener por parte de la empresa CEPROMET minera por venir S.A.C., el cual nos brindó un informe del estudio mineralógico.

<b>T</b>	1 1		- 1
Tal		0	
- 1 41		1	

	CUARZO		
Formula	SiO2		
Dureza	7.0 (Mohs)		
P.E.	$2.65 \text{ g/cm}^3$		
COLOR	: Generalmente incoloro o blanco, pero frecuentemente		
	coloreado por diversas impurezas, pudiendo entonces		
	Cualquier color.		
Composición	Si=46.7%, O=53.3%		
Características	Caracterisable por su brillo vítreo, fractura concoidea y formas		
	blancas del berilo por su dureza menor		

Tabla 2

	MOSCOVITA (Mica)
Formula	$KAl_2 (AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Dureza	2 a 2.5 (Mohs)
PE	$2.76 \text{ a } 3.1 \text{ g/cm}^3$
Color	Transparente e incoloro en las hojas delgadas.
Composición	Frecuentemente contiene pequeñas cantidades de hierro
	férrico y ferroso, magnesio, calcio, sodio, litio, flúor y titanio.
Características:	Caracterizado por su exfoliación muy perfecta y color claro.
	Se distingue de la flogopita porque no se descompone en el
	ácido sulfúrico, y de la lepidolita por no dar una llama de color
	carmín.

# Tabla 3

	Plagioclasa
Formula	(Na,Ca)(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Dureza	6.0 a 7.0 (Mohs)
PE	$2.76 \text{ g/cm}^3$
Color	Blanco, gris, verde, amarillo, rojo color carne.
Composición	Se compone de un $50 - 70\%$ de albita (NaAlSiO3), y el restante porcentaje de anortita (NaAl2Si2O8)
Características:	La andesina es un mineral del grupo de los silicatos, correspondiente a la serie de las plagioclasas, principalmente encontrada en la roca volcánica andesita.

# Tabla 4

HEMATIT	'A
Formula	Fe2O3
Dureza	5.5 a 6.5 (Mohs)
PE	$5.26 \text{ g/cm}^3$
Color	Castaño rojizo a negro.
Composición	Óxido férrico, Fe2O3. Fe = 70%, O = 30%.
Características:	Se reconoce especialmente por su raya característica, con un
	brillo gris metálico.

# Tabla 5

CALCOPIR	RITA
Formula	CuFeS2
Dureza	3.5 a 4 (Mohs)
PE	$4.1 \text{ a } 4.3 \text{.g/cm}^3$
Color	Amarillo latón, generalmente con pátina bronceada
Composición	Cu = 34.5%, $Fe = 30.5%$ , $S = 35%$ .
Características:	La calcopirita se encuentra asociado a minerales como la galena esfalerita, este mineral puede contener oro y plata y convertirse en mena de estos metales. Al alterarse frecuentemente se transforma en malaquita y azurita como minerales superemos.

#### ANEXO 03: Informe de resultados de laboratorio



#### REPORTE DE ENSAYO

A SOUCITUD DE TIPO DE MUESTRA FECHA DE INGRESO ORIGEN N° DE RECIBO CARACTERÍSTICA

METODO

:Vladimir callapiña quico, Paty A. Montoya Perez

:Solución clanurada - H2O2

: 21/03/2023

: 000566

: Metodo de ensayo para clanuro libre por destilacion - fotometria

: Determinacion de PH por potenciometro

: Metodo de ensayo para clanuro total por destilación - fotometria

: Metodo de ensayo para WAD por destilación - fotometria

: Determinación de Ag: Fire Assay, para valores>30.00

: Determinación de Au: Fire Assay- Digestión ácida-

INFORME DE ENSAYO

: M 010723

TEM	Total Control of the	To be Charge	TON TOTAL	CN WAR	Au	Ag	1611	AL	PH
	GHATTE.	10/1/2	1003/1	mu/t	Jejelin	miniq	-	¥	UPR
1	C-1MT	86.260	110.01	22.75					10.50
2	C-2MT	48.000	57.57	8.57		- 3.			10.20
3	C - 3MT	7.350	8.93	0.58					10.50
4	C - 4MT	2.859	4.24	0.38					10.27
5	C - 5MT	57.500	85.88	27.38					10.33
6	C - 6MT	11.050	12.92	0.87					10.52
7	C-7MT	76.940	113.43	35.49					10.32
8	C - 8MT	0.250	0.38	0.03					10.26
9	C-9MT	9.050	15.49	5.44					10.25
10	C - 10MT	8.790	14.63	4.84					10.45
11	C-11MT	14.360	15.39	0.03					10.87

Observación: Valores < 0.01, se encuentran por debajo de limite de detección de metodo.

PM= POCA MUESTRA PARA ANALISIS

NS = NO SOLICITADO

EXC TRADING S.A. C.
BUG. 20547573286 S.A. C.
Ing. Clever Cabezas L.
JEFE DE LAROPATORIO

LABORATORIO QUIMICO " LOS CHANKAS "

Este Reporte de Ensays no podró ser reproducido, excepto en su total dad, sin la autorización escrita de EXCTRADING S.A.C.



# REPORTE DE ENSAYO

A SOLICITUD DE TIPO DE MUESTRA **FECHA DE INGRESO** ORIGEN N° DE RECIBO

:Vladimir callapiña quico, Paty A. Montoya Perez

:Solución cianurada - NaCIO

: 21/03/2023

CARACTERÍSTICA

: 000567

METODO

: Metodo de ensayo para cianuro libre por destilación - fotometria

: Determinacion de PH por potenciometro

: Metodo de ensayo para cianuro total por destilación - fotometría

: Metodo de ensayo para WAD por destilación - fotometria

: Determinación de Ag: Fire Assay, para valores>30.00

: Determinación de Au: Fire Assay- Digestión ácida-

INFORME DE ENSAYO

: M 010723

TTERM	CHOICE OF	CN Mbra	EN TOTAL	EN WAD	ALL	14	100	AL	FIE.
100	MILLETTIA	my/L	ma/L	m <sub>1</sub> /L	ERM	pimm	*	*	UPH
1	C-1MT	122.720	155.47	31.75					10.50
2	C-2MT	85.170	111.02	24.85					10.20
3	C-3MT	0.120	0.7	0.58					10.50
4	C - 4MT	0.210	0.35	0.14					10.27
5	C-5MT	41.460	56.84	14.38					10.33
6	C-6MT	0.180	0.35	0.17					10.52
7	C - 7MT	174.245	210.735	35.49					10.32
8	C-8MT	0.250	0.525	0.03					10.26
9	C-9MT	10.640	17.08	5.44					10.25
10	C - 10MT	11.800	17.64	4.84					10.45
11	C - 11MT	15.665	16.695	0.03					10.87

Observación: Valores <0.01, se encuentran por debajo de limite de detección de metodo.

PM= POCA MUESTRA PARA ANALISIS

NS = NO SOLICITADO

EXC TRADING S ... C Ing.Clever Cabezas L. JEFE DE LABORATORIO CIP: 188712

LABORATORIO QUIMICO " LOS CHANKAS "



# REPORTE DE ENSAYO

A SOLICITUD DE TIPO DE MUESTRA FECHA DE INGRESO

ORIGEN N° DE RECIBO

CARACTERÍSTICA METODO : 000724

: 13/04/2023

vladimir callapiña quico

SOLUCION CIANURADA

: 00072

: Metodo de ensayo para cianuro libre por destilación - fotometria

: Determinacion de PH por potenciometro

: Metodo de ensayo para cianuro total por destilacion - fotometria

: Metodo de ensayo para WAD por destilacion - fotometria

: Determinación de Ag: Fire Assay, para valores>30.00

: Determinación de Au: Fire Assay- Digestión ácida-

INFORME DE ENSAYO

: M 010723

	male (male)	CELLIANO CRITOTAL		ON WAD ALL		Ag	(0);	AL	PH	
112)	(Althorny)	miz/s	me//	me/k	49.0	2)11/10	16	186	LIPH	
1	C-1MT	4.253	5.74	1.29					10.50	
2	C-2MT	2.895	3.99	0.90					10.20	
3	C-3MT	1.606	2.38	0.57					10.50	
4	C-4MT	0.861	1.33	0.27					10.27	
5	C-5MT	0.320	0.7	0.18					10.33	
6	C-6MT	0.000	0	0.00					10.52	
7	C - 7MT	0.790	1.01	0.02					10.32	
8	C - 8MT	0.000	0	0.00					10.26	
9	C - 9MT	0.411	0.81	0.20					10.25	
10	C-10MT	0.000	0	0.00					10.45	

Observación: Valores <0.01, se encuentran por debajo de limite de detección de metodo.

PM= POCA MUESTRA PARA ANALISIS

NS = NO SOLICITADO

EXC TRADING S.A.C.
BUC: 20547573286

Ing. Clever Cubezas I...
JEER DE LABORATORIO

LABORATORIO QUIMICO " LOS CHANKAS "



### REPORTE DE ENSAYO

A SOLICITUD DE TIPO DE MUESTRA FECHA DE INGRESO vladimir callapiña quico SOLUCION CIANURADA

ORIGEN

: 13/04/2023

N° DE RECIBO

: 000745

CARACTERÍSTICA METODO

: Metodo de ensayo para cianuro libre por destilacion - fotometria

: Determinacion de PH por potenciometro

: Metodo de ensayo para cianuro total por destilacion - fotometria

: Metodo de ensayo para WAD por destilación - fotometria

: Determinación de Ag: Fire Assay, para valores>30.00

: Determinación de Au: Fire Assay- Digestión ácida-

INFORME DE ENSAYO

: M 010723

ITEM	(40)0)(60)0):	el Higgs	ON HOTAL	ON WAR	Au	Ag	1011	AL	P12
	(VILIES) (R.A.	ms/A	13/2//	mi//L	ppm//	pinini	*	36	UPH
1	C - 1MT	0.810	1.61	0.60					10.50
2	C - 2MT	0.220	0.67	0.25					10.20
3	C - 3MT	3.940	7.28	3.14					10.50
4	C - 4MT	0.039	0.52	0.28					10.27
5	C - 5MT	0.293	0.81	0.32					10.33
6	C-6MT	0.354	0.77	0.22					10.52
7	C - 7MT	0.300	0.7	0.20					10.32
8									
9									
10									

Observación: Valores <0.01, se encuentran por debajo de limite de detección de metodo.

PM= POCA MUESTRA PARA ANALISIS

NS = NO SOLICITADO

LABORATORIO QUIMICO LOS CHANKAS "

Este Reporte de Ensayo no podrá ser reproducido, excepto en su totalidad, sin la autorización escrita de EXC TRADING S.A.C

ANEXO 04: Tabla estadista

1.0000	Z	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
3-38   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000		_	_	_	_		_	0,06		_	-
3.8   0.0001   0.00			_								
1.3.6   0.0001   0.		_	_	_	_		-	_	-	-	_
3.5	_	_	_						_		_
-3.5 0.0002 0.0002 0.0002 0.0002 0.0002 0.0002 0.0002 0.0002 0.0002 0.0003 0.00	_	_	_	_	_	-	_		_	-	_
-3.2 0,0007 0,0007 0,0006 0,0009 0,0004 0,0004 0,0004 0,0004 0,0004 0,0005 0,0005 -3.1 0,0007 0,0007 0,0007 0,0006 0,0006 0,0006 0,0006 0,0006 0,0005 0,0007 0,0007 -3.0 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0008 0	_	_	0,0002	-	_		_	0,0002		-	_
-3.2 0,0007 0,0007 0,0006 0,0009 0,0004 0,0004 0,0004 0,0004 0,0004 0,0005 0,0005 -3.1 0,0007 0,0007 0,0007 0,0006 0,0006 0,0006 0,0006 0,0006 0,0005 0,0007 0,0007 -3.0 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0007 0,0008 0	-3.4	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002
-3.0	_	_	_	_	_	_	_	_		_	_
-3.0	-3.2	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005
-2.9 0.0019 0.0018 0.0018 0.0017 0.0016 0.0013 0.0011 0.0011 0.0014 0.0014 -2.2 0.0026 0.0025 0.0021 0.0021 0.0021 0.0021 -2.7 0.0033 0.0034 0.0033 0.0032 0.0033 0.0032 0.0021 0.0021 0.0021 0.0021 -2.7 0.0033 0.0034 0.0033 0.0032 0.0031 0.0030 0.0029 0.0028 0.0027 0.0028 -2.6 0.0047 0.0043 0.0044 0.0043 0.0041 0.0040 0.0039 0.0038 0.0037 0.0036 0.0027 0.0026 0.0026 0.0026 0.0026 0.0029 0.0028 0.0027 0.0028 0.0027 0.0028 0.0027 0.0028 0.0027 0.0031 0.003		_	_	_	_	-	_	_		_	_
-2.8 0,0025 0,0023 0,0024 0,0033 0,0023 0,0021 0,0021 0,0021 0,0020 0,0025 -2.7 0,0035 0,0034 0,0033 0,0032 0,0031 0,0030 0,0029 0,0038 0,0037 0,0035 -2.6 0,0047 0,0049 0,0049 0,0049 0,0039 0,0038 0,0037 0,0035 -2.5 0,0047 0,0049 0,0059 0,0058 0,0037 0,0035 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0039 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0	-3,0	0,0013	0,0013	0,0013	0,0012	0,0012	0,0011	0,0011	0,0011	0,0010	0,0010
-2.8 0,0025 0,0023 0,0024 0,0033 0,0023 0,0021 0,0021 0,0021 0,0020 0,0025 -2.7 0,0035 0,0034 0,0033 0,0032 0,0031 0,0030 0,0029 0,0038 0,0037 0,0035 -2.6 0,0047 0,0049 0,0049 0,0049 0,0039 0,0038 0,0037 0,0035 -2.5 0,0047 0,0049 0,0059 0,0058 0,0037 0,0035 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0037 0,0038 0,0039 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0068 0,0069 0,0068 0,0	-2,9	0,0019	0,0018	0,0018	0,0017	0,0016	0,0016	0,0015	0,0015	0,0014	0,0014
-2.6 0,0047 0,0043 0,0044 0,0043 0,0041 0,0040 0,0039 0,0038 0,0037 0,0038 -2.5 0,0060 0,0060 0,0079 0,0055 0,0055 0,0054 0,0052 0,0051 0,0054 0,0052 -2.4 0,0062 0,0060 0,0078 0,0075 0,0073 0,0071 0,0069 0,0066 0		0,0026	0,0025	0,0024	0,0023	0,0023	0,0022	0,0021	0,0021	0,0020	0,0019
-2.5 0.0052 0.0050 0.0059 0.0057 0.0057 0.0054 0.0051 0.0051 0.0049 0.0068 -0.0068 -0.0066 -0.0066 0	-2,7	0,0035	0,0034	0,0033	0,0032	0,0031	0,0030	0,0029	0,0028	0,0027	0,0026
-2.4 0.0052 0.0050 0.0075 0.0073 0.0071 0.0059 0.0058 0.0056 0.0054 -2.3 0.0107 0.0107 0.0104 0.0102 0.0099 0.0095 0.0095 0.0091 0.0089 0.0087 0.0084 0.0081 0.0089	-2,6	0,0047	0,0045	0,0044	0,0043	0,0041	0,0040	0,0039	0,0038	0,0037	0,0036
-2.4 0.0052 0.0050 0.0075 0.0073 0.0071 0.0059 0.0058 0.0056 0.0054 -2.3 0.0107 0.0107 0.0104 0.0102 0.0099 0.0095 0.0095 0.0091 0.0089 0.0087 0.0084 0.0081 0.0089	-2.5	0,0062	0,0060	0,0059	0,0057	0,0055	0,0054	0.0052	0.0051	0.0049	0,0048
-2.2 0,0139 0,0136 0,0132 0,0129 0,0125 0,0122 0,0119 0,0116 0,0113 0,0110 -2.1 0,0179 0,0174 0,0170 0,0166 0,0162 0,0163 0,0134 0,0130 0,0146 0,0143 -2.0 0,0228 0,0222 0,0217 0,0112 0,00207 0,0202 0,0197 0,0192 0,0188 0,0183 -1.9 0,0287 0,0281 0,0274 0,0286 0,0282 0,0256 0,0250 0,0294 0,0239 0,0231 -1.9 0,0281 0,0284 0,0386 0,0383 0,0383 0,0383 0,0383 -1.8 0,03939 0,0311 0,0344 0,0386 0,0383 0,0383 0,0383 0,0383 0,0383 -1.7 0,0466 0,0466 0,0466 0,0467 0,0418 0,0409 0,0401 0,0392 0,0384 0,0375 0,0367 -1.6 0,0548 0,0557 0,0548 0,0550 0,0458 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0459 0,0451 0,0451 0,0459 0,0451 0,0451 0,0459 0,0451 0,	_	0,0082	0,0080	0,0078	0,0075	0,0073	0,0071	0,0069	0,0068	0,0066	0,0064
-2.1 0,0179 0,0174 0,0170 0,0166 0,0162 0,0138 0,0134 0,0130 0,0146 0,0143 -2.0 0,0228 0,0227 0,0221 0,0227 0,0221 0,0227 0,0228 0,0227 0,0228 0,0227 0,0228 0,0227 0,0228 0,0227 0,0228 0,0227 0,0228 0,0239 0,0231 -1.8 0,0339 0,0331 0,0344 0,0336 0,0329 0,0322 0,0314 0,0337 0,0301 0,0234 -1.8 0,0339 0,0311 0,0344 0,0338 0,0323 0,0322 0,0314 0,0337 0,0301 0,0234 -1.7 0,0446 0,0446 0,0446 0,0447 0,0418 0,0497 0,0401 0,0392 0,0394 0,0397 0,0301 0,0234 -1.5 0,0465 0,0457 0,0465 0,0477 0,0418 0,0497 0,0401 0,0392 0,0394 0,0397 0,0301 0,0234 -1.5 0,0548 0,0537 0,0526 0,0516 0,0505 0,0435 0,0485 0,0485 0,0475 0,0465 0,0457 1,4 0,0688 0,0793 0,0788 0,0640 0,0618 0,0606 0,0794 0,0792 0,0771 0,0591 -1.4 0,0808 0,0793 0,0778 0,0764 0,0749 0,0732 0,0721 0,0708 0,0694 0,0681 -1.3 0,0686 0,0991 0,	_	_	_	_	_		_	_	_	-	
-2.0 0,0228 0,0222 0,0217 0,0212 0,0207 0,0202 0,0197 0,0192 0,0188 0,0183 1.1,9 0,0287 0,0281 0,0274 0,0288 0,0282 0,0256 0,0250 0,0240 0,0239 0,0331 1,0331 0,0311 0,0386 0,0383 0,0383 0,0383 0,0383 0,0383 0,0383 1,0383 0,0483 0,048	-2,2	0,0139	0,0136	0,0132	0,0129	0,0125	0,0122	0,0119	0,0116	0,0113	0,0110
-1,9 0,0287 0,0281 0,0284 0,0284 0,0288 0,0282 0,0256 0,0230 0,0244 0,0239 0,0233		_	_	_	_	_	_	_	_	-	_
-1.8 0,0359 0,0351 0,0344 0,0336 0,0329 0,0322 0,0314 0,0307 0,0301 0,0294 1.7 0,0446 0,0436 0,0427 0,0415 0,0409 0,0401 0,0392 0,0384 0,0373 0,0367 1.6 0,0367 0,0367 0,0367 0,0368 0,0409 0,0401 0,0392 0,0384 0,0373 0,0465 0,0455 1.5 0,0463 0,0591 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464 0,0463 0,0464	-2,0	0,0228	0,0222	0,0217	0,0212	0,0207	0,0202	0,0197	0,0192	0,0188	0,0183
-1,7 0,0446 0,0436 0,0427 0,0418 0,0409 0,0401 0,0392 0,0384 0,0375 0,0367 1,6 0,0468 0,0537 0,0526 0,0536 0,0536 0,0537 0,0526 0,0530 0,0439 0,0485 0,0475 0,0465 0,0453 1,5 0,0668 0,0553 0,0643 0,0630 0,0618 0,0606 0,0594 0,0592 0,0575 1,0 0,0559 1,4 0,0688 0,0793 0,0778 0,0764 0,0749 0,0735 0,0721 0,0708 0,0694 0,0681 1,3 0,0688 0,0793 0,0778 0,0764 0,0749 0,0735 0,0721 0,0708 0,0694 0,0681 1,3 0,0688 0,0793 0,0718 0,0764 0,0749 0,0735 0,0721 0,0708 0,0694 0,0681 1,3 0,0688 0,0951 0,0954 0,0918 0,0991 0,0991 0,0685 0,0689 0,0833 0,0838 0,0823 1,12 0,1151 0,1151 0,1112 0,1093 0,1075 0,1056 0,1038 0,1020 0,1003 0,0985 1,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	-1,9	0,0287	0,0281	0,0274	0,0268	0,0262	0,0256	0,0250	0,0244	0,0239	0,0233
-1,6 0,0548 0,0537 0,0526 0,0516 0,0505 0,0495 0,0485 0,0473 0,0465 0,0455 1,15 0,0668 0,0655 0,0653 0,0630 0,0618 0,0606 0,0594 0,0582 0,0571 0,0559 1,4 0,0668 0,0793 0,0778 0,0784 0,0749 0,0735 0,0721 0,0708 0,0594 0,0681 1,3 0,0668 0,0591 0,0984 0,0681 0,0689 1,0689 0,0694 0,0681 1,3 0,0668 0,0591 0,0984 0,0681 0,0891 0,0885 0,0885 0,0883 0,0838 0,0838 1,12 0,1131 0,1112 0,1093 0,1070 0,1085 0,0869 0,0853 0,0838 0,0838 0,0833 1,1,1 0,1151 0,1131 0,1112 0,1093 0,1070 0,1006 0,1008 0,1000 0,1170 1,1 0,1577 0,1335 0,1314 0,1292 0,1271 0,1291 0,1230 0,1210 0,1100 0,1170 1,1 0,1577 0,1335 0,1314 0,1292 0,1271 0,1291 0,1230 0,1210 0,1100 0,1170 1,0 0,1577 0,1335 0,1214 0,1284 0,1762	-1,8	0,0359	0,0351	0,0344	0,0336	0,0329	0,0322	0,0314	0,0307	0,0301	0,0294
-1,5 0,0668 0,0655 0,0643 0,0630 0,0618 0,0606 0,0594 0,0582 0,0571 0,0559   -1,4 0,0608 0,0793 0,0778 0,0764 0,0749 0,0735 0,0721 0,0708 0,0694 0,0681   -1,3 0,0968 0,0951 0,0934 0,0918 0,09691 0,0885 0,0896 0,0853 0,0838 0,0823   -1,2 0,1151 0,1131 0,1112 0,1093 0,1075 0,1056 0,1038 0,1020 0,1003 0,0985   -1,1 0,1357 0,1333 0,1314 0,1292 0,1271 0,1291 0,1230 0,1210 0,1190 0,1170   -1,0 0,1357 0,1333 0,1314 0,1292 0,1271 0,1291 0,1290 0,1210 0,1290 0,1170   -0,9 0,1841 0,1814 0,1788 0,1762 0,1736 0,1711 0,1685 0,1660 0,1635 0,1611   -0,8 0,2119 0,2090 0,2061 0,2033 0,2005 0,1977 0,1949 0,1922 0,1894 0,1867   -0,7 0,2420 0,2389 0,2358 0,2327 0,2296 0,2266 0,2236 0,2206 0,2177 0,2148   -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2811 0,2546 0,2514 0,2483 0,2810   -0,3 0,3821 0,3935 0,3305 0,3015 0,2981 0,2346 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810   -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121   -0,3 0,3821 0,3783 0,3743 0,3707 0,3669 0,3632 0,3994 0,3557 0,3320 0,3483   -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3874 0,3396 0,3897 0,3859   -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247   -0,1 0,5398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5557 0,5596 0,5636 0,5675 0,5714 0,5753   -0,2 0,7279 0,6217 0,6225 0,6239 0,6331 0,6331 0,6331 0,6339 0,5	-1,7	0,0446	0,0436	0,0427	0,0418	0,0409	0,0401	0,0392	0,0384	0,0375	0,0367
-1,4 0,0808 0,0793 0,0778 0,0764 0,0749 0,0735 0,0721 0,0708 0,0694 0,0681 -1,3 0,0968 0,0951 0,0934 0,0918 0,0901 0,0883 0,0889 0,0853 0,0838 0,0833 -1,1 0,1151 0,1131 0,1112 0,1093 0,1075 0,1056 0,1038 0,1020 0,1003 0,0885 -1,1 0,1357 0,1335 0,1314 0,1292 0,1271 0,1251 0,1230 0,1210 0,1190 0,1170 -1,0 0,1587 0,1562 0,1539 0,1515 0,1492 0,1496 0,1446 0,1423 0,1401 0,1379 -0,9 0,1841 0,1814 0,1788 0,1762 0,1736 0,1711 0,1685 0,1660 0,1635 0,1611 -0,8 0,2119 0,2090 0,2061 0,2033 0,2005 0,1977 0,1949 0,1922 0,1894 0,1867 -0,7 0,2420 0,2389 0,2358 0,2327 0,2296 0,2266 0,2236 0,2206 0,2177 0,2148 -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2611 0,278 0,2546 0,2546 0,2514 0,2483 0,2451 -0,5 0,3085 0,3050 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2677 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3594 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3397 0,3389 0,1399 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4040 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 -0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,5359 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4883 0,5476 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,5359 -0,1 0,5388 0,5348 0,5478 0,5517 0,5557 0,5566 0,664 0,6643 0,6450 0,6517 0,6915 0,6915 0,6985 0,6884 0,6879 0,6915 0,6915 0,6915 0,6985 0,7691 0,7991 0,7994 0,7994 0,7994 0,7999 0,8819 0,9889 0,8888 0,8907 0,8925 0,8944 0,8959 0,8999 0,9915 0,9935 0,9999 0,9915 0,9935 0,9999 0,9915 0,9935 0,99441 0,9945 0,	-1,6	0,0548	0,0537	0,0526	0,0516	0,0505	0,0495	0,0485	0,0475	0,0465	0,0455
-1,3 0,0968 0,0951 0,0934 0,0918 0,0901 0,0885 0,0869 0,0853 0,0838 0,0823 -1,2 0,1151 0,1131 0,1112 0,1093 0,1075 0,1056 0,1038 0,1020 0,1003 0,0985 -1,1 0,1357 0,1352 0,1314 0,1292 0,1271 0,1251 0,1230 0,1210 0,1190 0,1170 -1,0 0,1587 0,1562 0,1539 0,1515 0,1492 0,1469 0,1446 0,1423 0,1401 0,1379 -0,9 0,1841 0,1814 0,1788 0,1762 0,1736 0,1711 0,1685 0,1660 0,1633 0,1611 -0,8 0,2119 0,2090 0,2061 0,2033 0,2005 0,1977 0,1949 0,1922 0,1894 0,1867 -0,7 0,2420 0,2339 0,2358 0,2327 0,2296 0,2266 0,2236 0,2206 0,2177 0,2148 -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2511 0,2578 0,2546 0,2514 0,2483 0,2451 -0,3 0,3821 0,3703 0,3050 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3449 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3594 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3897 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4323 0,4286 0,4247 -0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,5359 -0,1 0,5398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5557 0,5596 0,664 0,6003 0,6014 0,603 0,5017 0,6255 0,6293 0,6311 0,6368 0,6406 0,6443 0,6400 0,6517 0,6255 0,6293 0,6397 0,7098 0,9987 0,6026 0,6644 0,6103 0,6141 0,6554 0,6594 0,6595 0,6664 0,6709 0,6517 0,7544 0,753 0,6595 0,7695	-1,5	0,0668	0,0655	0,0643	0,0630	0,0618	0,0606	0,0594	0,0582	0,0571	0,0559
-1,2 0,1151 0,1131 0,1112 0,1093 0,1075 0,1056 0,1038 0,1020 0,1003 0,0985   -1,1 0,1337 0,1333 0,1314 0,1292 0,1271 0,1231 0,1230 0,1210 0,1190 0,1170   -1,0 0,1587 0,1562 0,1599 0,1515 0,1492 0,1469 0,1446 0,1423 0,1401 0,1379   -0,9 0,1841 0,1814 0,1788 0,1762 0,1736 0,1711 0,1685 0,1660 0,1633 0,1611   -0,8 0,2119 0,2090 0,2061 0,2033 0,2005 0,1977 0,1949 0,1922 0,1894 0,1867   -0,7 0,2420 0,2389 0,2338 0,2327 0,2296 0,2266 0,2236 0,2206 0,2777 0,2448   -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2611 0,2778 0,2544 0,2214 0,2483 0,2451   -0,5 0,3085 0,3050 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776   -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3392 0,3356 0,3121   -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3594 0,3557 0,3520 0,3483   -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3899   -0,1 0,4602 0,4552 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247   -0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,3319 0,5399   -0,1 0,4602 0,4552 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247   -0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,3319 0,5399   -0,1 0,4602 0,4552 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247   -0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,5359   -0,1 0,4602 0,4552 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247   -0,0 0,5090 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5197 0,5557 0,5596 0,5636 0,5673 0,5714 0,5753   -0,2 0,5793 0,5832 0,5871 0,5910 0,5948 0,5987 0,6026 0,6064 0,6103 0,6141   -0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6368 0,6406 0,6443 0,6480 0,6819   -0,5 0,6915 0,6990 0,6885 0,7019 0,7054 0,7088 0,7123 0,7137 0,7190 0,7224   -0,6 0,7257 0,7291 0,7324 0,7357 0,7389 0,7422 0,7434 0,7496 0,7517 0,7549   -0,7 0,7380 0,7611 0,7642 0,7673 0,7704 0,7734 0,7764 0,7794 0,7823 0,7839 0,8810 0,8839   -0,9 0,8159 0,8186 0,8212 0,8238 0,800 0,8011 0,8079 0,8810 0,8830   -0,9 0,8159 0,8886 0,8886 0,8907 0,8925 0,8949 0,8115 0,9115 0,9115   -0,9332 0,9345 0,9365 0,9365 0,	-1,4	0,0808	0,0793	0,0778	0,0764	0,0749	0,0735	0,0721	0,0708	0,0694	0,0681
-1,1 0,1357 0,1335 0,1314 0,1292 0,1271 0,1251 0,1230 0,1210 0,1190 0,1170 -1,0 0,1587 0,1562 0,1339 0,1515 0,1492 0,1489 0,1446 0,1423 0,1401 0,1379 -0,9 0,1841 0,1814 0,1788 0,1762 0,1736 0,1711 0,1685 0,1660 0,1635 0,1611 -0,8 0,2119 0,2090 0,2061 0,2033 0,2005 0,1977 0,1949 0,1922 0,1894 0,1867 -0,7 0,2420 0,2389 0,2358 0,2327 0,2296 0,2266 0,2236 0,2206 0,2177 0,2148 -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2611 0,2778 0,2446 0,2514 0,2483 0,2451 -0,1 0,3083 0,3050 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3594 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4325 0,4286 0,4287 -0,0 0,0000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,7319 0,7319 -0,1 0,3398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5557 0,5596 0,5636 0,5675 0,714 0,5753 -0,2 0,7793 0,5332 0,5871 0,9910 0,5948 0,9997 0,5626 0,6064 0,6103 0,6441 -0,4 0,6534 0,6591 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 -0,5 0,6915 0,6925 0,7629 0,7637 0,7399 0,7429 0,7319 0,7329 -0,6 0,7793 0,5332 0,5871 0,9910 0,5948 0,7997 0,6088 0,6844 0,6879 -0,7 0,7580 0,6915 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 -0,7 0,7580 0,6915 0,6928 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 -0,7 0,7580 0,6915 0,7629 0,7637 0,7764 0,7764 0,7794 0,7839 0,7829 0,8389 -1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8524 0,8289 0,8315 0,8340 0,8355 0,8389 -1,0 0,8449 0,8869 0,8888 0,8907 0,8925 0,8944 0,8962 0,8980 0,8997 0,9015 -1,3 0,9932 0,9849 0,8689 0,8888 0,8907 0,8925 0,8944 0,8962 0,8980 0,8997 0,9015 -1,3 0,9932 0,9463 0,9464 0,9484 0,9485 0,9505 0,9515 0,9525 0,9535 0,9345	-1,3	0,0968	0,0951	0,0934	0,0918	0,0901	0,0885	0,0869	0,0853	0,0838	0,0823
-1,0 0,1587 0,1362 0,1539 0,1515 0,1492 0,1469 0,1446 0,1423 0,1401 0,1379 -0,9 0,1841 0,1814 0,1788 0,1762 0,1736 0,1711 0,1685 0,1660 0,1635 0,1611 -0,8 0,2119 0,2090 0,2061 0,2033 0,2005 0,1977 0,1949 0,1922 0,1894 0,1867 -0,7 0,2420 0,2389 0,2358 0,3327 0,2296 0,2296 0,2236 0,2206 0,2177 0,2148 -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2611 0,2578 0,2346 0,2514 0,2483 0,2451 -0,5 0,3005 0,3005 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3394 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 -0,0 0,0 0,5000 0,5040 0,5120 0,5150 0,5196 0,5366 0,5675 0,5714 0,5753 -0,2 0,2793 0,5832 0,5871 0,5910 0,5948 0,9987 0,6026 0,6044 0,6103 0,6141 -0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6984 0,6433 0,6440 0,6443 0,6440 0,6443 0,6440 0,6450 0,5090 0,5000 0,5120 0,5160 0,5190 0,5636 0,5675 0,5714 0,7753 -0,2 0,7793 0,5832 0,5871 0,5910 0,5948 0,9987 0,6026 0,6044 0,6103 0,6141 -0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6368 0,6643 0,6443 0,6440 0,6445 0,6579 -0,5628 0,6995 0,6985 0,7019 0,7034 0,7088 0,7123 0,7157 0,7190 0,7224 -0,6 0,7237 0,7391 0,7324 0,7337 0,7389 0,7422 0,7434 0,7436 0,7517 0,7349 -0,7 0,7580 0,7611 0,7642 0,7673 0,7704 0,7794 0,7794 0,7823 0,8359 -1,0 0,8433 0,8486 0,8212 0,8238 0,8244 0,8289 0,8315 0,8340 0,8355 0,8389 -1,0 0,8439 0,8869 0,8888 0,8907 0,8925 0,8944 0,8962 0,8980 0,8997 0,9015 -1,3 0,9932 0,9945 0,9666 0,9682 0,9099 0,9115 0,9131 0,9147 0,9152 0,9177 -1,4 0,9192 0,9207 0,9222 0,9236 0,9251 0,9265 0,9245 0,9345 0,9345 0,9345	-1,2	0,1151	0,1131	0,1112	0,1093	0,1075	0,1056	0,1038	0,1020	0,1003	0,0985
-0,9         0,1841         0,1814         0,1788         0,1762         0,1736         0,1711         0,1685         0,1660         0,1635         0,1611           -0.8         0,2119         0,2090         0,2061         0,2033         0,2005         0,1977         0,1949         0,1922         0,1884         0,1867           -0,7         0,2420         0,2389         0,2338         0,2327         0,2296         0,2236         0,2206         0,2177         0,2148           -0,6         0,2743         0,2709         0,2676         0,22643         0,2511         0,2578         0,2514         0,2483         0,2411           -0,3         0,3085         0,3000         0,3015         0,2981         0,2946         0,2912         0,2877         0,2843         0,2810         0,2776           -0,4         0,3446         0,3409         0,3372         0,3336         0,3300         0,3224         0,3228         0,3192         0,3156         0,3121           -0,3         0,3821         0,3783         0,3745         0,3707         0,3669         0,3632         0,3394         0,3557         0,3220         0,4129         0,4090         0,4052         0,4483         0,4443         0,4444         0,	-1,1	0,1357	0,1335	0,1314	0,1292	0,1271	0,1251	0,1230	0,1210	0,1190	0,1170
-0,8 0,2119 0,2090 0,2061 0,2033 0,2005 0,1977 0,1949 0,1922 0,1894 0,1867 -0,7 0,2420 0,2389 0,2338 0,2327 0,2296 0,2266 0,2236 0,2206 0,2177 0,2148 -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2611 0,2578 0,2346 0,2514 0,2483 0,2451 -0,5 0,3085 0,3000 0,3015 0,2991 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3594 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 -0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,5359 -0,1 0,3398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5557 0,5596 0,5636 0,5675 0,5714 0,5753 -0,2 0,5793 0,5832 0,3871 0,5910 0,5948 0,5987 0,6026 0,6064 0,6103 0,6147 -0,4 0,6554 0,6591 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 -0,5 0,6915 0,6950 0,6985 0,7019 0,7054 0,7088 0,7123 0,7157 0,7394 0,7396 0,7817 0,7324 0,7557 0,7596 0,7517 0,7517 0,7519 0,7517 0,7519 0,7517 0,7519 0,7517 0,7519 0,7517 0,7519 0,7517 0,7519 0,7517 0,7519 0,625 0,6684 0,6103 0,6147 0,6554 0,6591 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 0,5 0,6985 0,7019 0,7004 0,7088 0,7123 0,7157 0,7190 0,7224 0,7557 0,7591 0,7593 0,7517 0,7593 0,7517 0,7519 0,75	-1,0	0,1587	0,1562	0,1539	0,1515	0,1492	0,1469	0,1446	0,1423	0,1401	0,1379
-0,7 0,2420 0,2389 0,2358 0,2327 0,2296 0,2266 0,2236 0,2206 0,2177 0,2148 -0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2611 0,2578 0,2546 0,2514 0,2483 0,2451 -0,5 0,3085 0,3050 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,5632 0,3594 0,3557 0,3320 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5339 0,5279 0,5319 0,5359 0,1 0,3398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5557 0,5596 0,5636 0,5675 0,5714 0,5753 0,2 0,5793 0,5832 0,3871 0,5910 0,5948 0,5987 0,6026 0,6064 0,6103 0,6141 0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6368 0,6406 0,6443 0,6480 0,6517 0,4 0,6534 0,6591 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6877 0,5 0,6915 0,6950 0,6985 0,7019 0,7019 0,7024 0,5 0,7257 0,7291 0,7324 0,7337 0,7389 0,7422 0,7434 0,7486 0,7517 0,7549 0,7 0,7380 0,7611 0,7642 0,7673 0,7704 0,7734 0,7764 0,7794 0,7823 0,7823 0,9 0,8139 0,8438 0,8461 0,8485 0,8397 0,8023 0,8011 0,8078 0,8106 0,8133 0,9 0,8139 0,8488 0,8461 0,8485 0,8398 0,8391 0,8391 0,8310 0,8380 1,2 0,8849 0,8888 0,8866 0,8708 0,8729 0,8219 0,8310 0,8397 0,8890 0,8997 0,9015 1,3 0,9332 0,9443 0,9886 0,8888 0,8907 0,8925 0,8944 0,8952 0,8980 0,8997 0,9015 1,4 0,9452 0,9463 0,9474 0,9484 0,9495 0,9505 0,9515 0,9535 0,9535 0,9535 0,9535	-0,9	0,1841	0,1814	0,1788	0,1762	0,1736	0,1711	0,1685	0,1660	0,1635	0,1611
-0,6 0,2743 0,2709 0,2676 0,2643 0,2611 0,2378 0,2546 0,2514 0,2483 0,2451 -0,5 0,3085 0,3050 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3394 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4188 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3874 0,3896 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 -0,0 0,3000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,5359 -0,1 0,5398 0,5438 0,5478 0,5317 0,5357 0,5396 0,5636 0,5675 0,5714 0,7753 -0,2 0,5793 0,5832 0,5871 0,5910 0,5948 0,5987 0,6026 0,6064 0,6103 0,6141 -0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6368 0,6406 0,6443 0,6480 0,6517 -0,4 0,6554 0,6591 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6804 0,6807 -0,5 0,7257 0,7291 0,7324 0,7357 0,7389 0,7422 0,7454 0,7486 0,7517 0,7549 -0,7 0,7380 0,7611 0,7642 0,7673 0,7794 0,7784 0,7784 0,7784 0,7784 0,7813 0,812 0,7817 0,7939 0,819 0,819 0,819 0,812 0,888 0,886 0,888 0,886 0,888 0,889 0,889 0,889 0,888 0,889 0,889 0,889 0,888 0,886 0,888 0,880 0,8814 0,889 0,890 0,8919 0,812 0,812 0,838 0,812 0,7677 0,799 0,811 0,794 0,7784 0,7784 0,7784 0,7784 0,7784 0,7823 0,7852 0,889 0,889 0,888 0,886 0,888 0,886 0,8729 0,819 0,819 0,818 0,881 0,	-0,8	0,2119	0,2090	0,2061	0,2033	0,2005	0,1977	0,1949	0,1922	0,1894	0,1867
-0,5 0,3085 0,3050 0,3015 0,2981 0,2946 0,2912 0,2877 0,2843 0,2810 0,2776 -0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3743 0,3707 0,3669 0,3632 0,3944 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 -0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,3319 0,5359 -0,1 0,5398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5557 0,5596 0,5636 0,5675 0,5714 0,5753 -0,2 0,5793 0,5832 0,5871 0,5910 0,5948 0,5987 0,6026 0,6064 0,6103 0,6141 -0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6368 0,6406 0,6443 0,6840 0,6814 -0,4 0,6554 0,6591 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 -0,5 0,6915 0,6950 0,6985 0,7019 0,7034 0,7088 0,7123 0,7157 0,7190 0,7224 -0,6 0,7257 0,7291 0,7324 0,7357 0,7389 0,7422 0,7454 0,7486 0,7517 0,7549 -0,7 0,7580 0,7611 0,7642 0,7673 0,7704 0,7734 0,7764 0,7794 0,7823 0,7852 -0,8438 0,8461 0,8485 0,8264 0,8289 0,8315 0,8078 0,8380 -1,0 0,8413 0,8488 0,8461 0,8485 0,8508 0,8544 0,8879 0,815 0,8086 0,8643 -1,0 0,8413 0,8488 0,8461 0,8485 0,8508 0,8544 0,8677 0,8599 0,8196 -1,0 0,8413 0,8488 0,8461 0,8485 0,8508 0,8544 0,8679 0,8709 0,8199 0,8198 0,8889 0,8888 0,8807 0,8925 0,8944 0,8962 0,8980 0,8997 0,9015 -1,3 0,9332 0,9345 0,9868 0,8008 0,9844 0,9865 0,9851 0,9032 0,9049 0,9066 0,9082 0,9099 0,9115 0,9131 0,9147 0,9162 0,9177 -1,4 0,9452 0,9463 0,9474 0,9484 0,9495 0,9505 0,9515 0,9525 0,9535 0,9545	-0,7	0,2420	0,2389	0,2358	0,2327	0,2296	0,2266	0,2236	0,2206	0,2177	0,2148
-0,4 0,3446 0,3409 0,3372 0,3336 0,3300 0,3264 0,3228 0,3192 0,3156 0,3121 -0,3 0,3821 0,3783 0,3745 0,3707 0,3669 0,3632 0,3594 0,3557 0,3520 0,3483 -0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,3359 0,1 0,5398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5950 0,566 0,5675 0,5714 0,5753 0,2 0,5793 0,5832 0,5871 0,5910 0,5948 0,5987 0,6026 0,6064 0,6103 0,6141 0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6368 0,6406 0,6443 0,6480 0,6517 0,4 0,6554 0,6991 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 0,5 0,6913 0,6950 0,6985 0,7019 0,7035 0,7257 0,7257 0,7257 0,7291 0,7324 0,7357 0,7389 0,7422 0,7454 0,7486 0,7517 0,7549 0,7 0,7580 0,7611 0,7642 0,7642 0,7637 0,7794 0,7784 0,7784 0,7784 0,7784 0,7784 0,7885 0,8186 0,8186 0,818 0,8186 0,818 0,8186 0,818 0,8186 0,8212 0,8238 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8508 0,8531 0,8554 0,8577 0,8599 0,8621 1,1 0,8643 0,8665 0,8686 0,8708 0,8729 0,8749 0,8770 0,8790 0,8810 0,8830 1,2 0,8041 0,9066 0,9082 0,9099 0,9115 0,9131 0,9147 0,9162 0,9177 1,4 0,9192 0,9047 0,9066 0,9082 0,9099 0,9115 0,9131 0,9147 0,9162 0,9177 1,4 0,9192 0,9047 0,9066 0,9082 0,9099 0,9115 0,9155 0,9525 0,9535 0,9545 1,6 0,9452 0,9463 0,9474 0,9484 0,9495 0,9505 0,9515 0,9525 0,9535 0,9545 1,6 0,9452 0,9463 0,9474 0,9484 0,9495 0,9505 0,9515 0,9525 0,9535 0,9545	-0,6	0,2743	0,2709	0,2676	0,2643	0,2611	0,2578	0,2546	0,2514	0,2483	0,2451
-0,3         0,3821         0,3783         0,3745         0,3707         0,3669         0,3632         0,3594         0,3557         0,3520         0,3483           -0,2         0,4207         0,4168         0,4129         0,4090         0,4052         0,4013         0,3974         0,3936         0,3897         0,3859           -0,1         0,4602         0,4562         0,4322         0,4483         0,4443         0,4044         0,4364         0,4325         0,4286         0,4247           0,0         0,5000         0,5040         0,5080         0,5120         0,5160         0,5199         0,5239         0,5279         0,5319         0,5339           0,1         0,5398         0,5438         0,5478         0,5317         0,5357         0,5356         0,5675         0,5714         0,5753           0,2         0,5793         0,5832         0,5871         0,5910         0,5948         0,5987         0,6026         0,6064         0,6103         0,6141           0,3         0,6179         0,6217         0,6255         0,6293         0,6331         0,6368         0,6406         0,6443         0,6480         0,6517           0,4         0,6354         0,6591         0,6628		0,3085	0,3050	0,3015	0,2981	0,2946	0,2912	0,2877	0,2843	0,2810	0,2776
-0,2 0,4207 0,4168 0,4129 0,4090 0,4052 0,4013 0,3974 0,3936 0,3897 0,3859 -0,1 0,4602 0,4562 0,4522 0,4483 0,4443 0,4404 0,4364 0,4325 0,4286 0,4247 0,0 0,5000 0,5040 0,5080 0,5120 0,5160 0,5199 0,5239 0,5279 0,5319 0,5359 0,1 0,5398 0,5438 0,5478 0,5517 0,5557 0,3556 0,5636 0,5675 0,5714 0,5733 0,2 0,5793 0,5832 0,5871 0,5910 0,5948 0,5987 0,6026 0,6064 0,6103 0,6141 0,3 0,6179 0,6217 0,6255 0,6293 0,6331 0,6368 0,6406 0,6443 0,6480 0,6517 0,4 0,6554 0,6591 0,6628 0,6664 0,6700 0,6736 0,6772 0,6808 0,6844 0,6879 0,5 0,6915 0,6950 0,6985 0,7019 0,7054 0,7088 0,7123 0,7157 0,7190 0,7224 0,6 0,7257 0,7291 0,7324 0,7357 0,7389 0,7422 0,7434 0,7486 0,7517 0,7549 0,7 0,7580 0,7611 0,7642 0,7673 0,7704 0,7734 0,7764 0,7794 0,7823 0,7852 0,8 0,7881 0,7910 0,7939 0,7967 0,7995 0,8023 0,8051 0,8078 0,8106 0,8133 0,9 0,8159 0,8186 0,8212 0,8388 0,8264 0,8289 0,8315 0,8340 0,8365 0,8389 1,0 0,8413 0,8438 0,8461 0,8485 0,8308 0,8531 0,8554 0,8577 0,8799 0,8621 1,1 0,8643 0,8665 0,8686 0,8708 0,8729 0,8749 0,8770 0,8790 0,8810 0,8830 1,0 0,8413 0,8488 0,8869 0,8888 0,8907 0,8925 0,8115 0,9151 0,9151 0,9157 1,4 0,9192 0,9207 0,9222 0,9236 0,9251 0,9265 0,9279 0,9292 0,9306 0,9319 1,5 0,9332 0,9463 0,9474 0,9484 0,9495 0,9505 0,9515 0,9525 0,9535 0,9545	-0,4	0,3446	0,3409	0,3372	0,3336	0,3300	0,3264	0,3228	0,3192	0,3156	0,3121
-0,1         0,4602         0,4562         0,4522         0,4483         0,4443         0,4404         0,4364         0,4325         0,4286         0,4247           0,0         0,5000         0,5040         0,5080         0,5120         0,5160         0,5199         0,5239         0,5279         0,5319         0,5339           0,1         0,5398         0,5438         0,5478         0,5517         0,5557         0,5596         0,5636         0,5675         0,5714         0,5753           0,2         0,5793         0,5832         0,5871         0,5910         0,5948         0,5987         0,6026         0,6064         0,6103         0,6141           0,3         0,6179         0,6217         0,6255         0,6293         0,6331         0,6368         0,6406         0,6443         0,6480         0,6517           0,4         0,6534         0,6591         0,6628         0,6664         0,6700         0,6736         0,6772         0,6808         0,6844         0,6879           0,5         0,6915         0,6950         0,6985         0,7019         0,7054         0,7088         0,7123         0,7157         0,7190         0,7242           0,6         0,7257         0,7291	-0,3	0,3821	0,3783	0,3745	0,3707	0,3669	0,3632	0,3594	0,3557	0,3520	0,3483
0,0         0,3000         0,5040         0,5080         0,5120         0,5160         0,5199         0,5239         0,5279         0,5319         0,5399           0,1         0,3398         0,5438         0,5478         0,5517         0,5557         0,5966         0,5636         0,5675         0,5714         0,5733           0,2         0,3793         0,5832         0,5871         0,5910         0,5948         0,5987         0,6026         0,6064         0,6103         0,6141           0,3         0,6179         0,6217         0,6255         0,6293         0,6331         0,6368         0,6406         0,6443         0,6480         0,6517           0,4         0,6534         0,6591         0,6628         0,6664         0,6700         0,6736         0,6772         0,6808         0,6844         0,6879           0,5         0,6915         0,6950         0,6985         0,7019         0,7054         0,7088         0,7123         0,7157         0,7190         0,7224           0,6         0,7257         0,7291         0,7324         0,7357         0,7389         0,7422         0,7434         0,7486         0,7517         0,7349           0,8         0,7881         0,7910	_	_	_	_	_		_	_	-	-	
0,1         0,5398         0,5438         0,5478         0,3517         0,5557         0,5596         0,5636         0,3675         0,5714         0,5733           0,2         0,5793         0,5832         0,5871         0,3910         0,5948         0,5987         0,6026         0,6064         0,6103         0,6141           0,3         0,6179         0,6217         0,6255         0,6293         0,6331         0,6368         0,6406         0,6443         0,6480         0,6517           0,4         0,6554         0,6591         0,6628         0,6664         0,6700         0,6736         0,6772         0,6808         0,6844         0,6879           0,5         0,6915         0,6950         0,6985         0,7019         0,7054         0,7088         0,7123         0,7157         0,7190         0,7224           0,6         0,7257         0,7291         0,7324         0,7357         0,7389         0,7422         0,7454         0,7486         0,7517         0,7549           0,7         0,7580         0,7611         0,7642         0,7673         0,7704         0,7734         0,7764         0,7794         0,7823         0,7852           0,8         0,7815         0,8186	_				_			_	_		
0,2         0,5793         0,5832         0,5871         0,3910         0,5948         0,5987         0,6026         0,6064         0,6103         0,6141           0,3         0,6179         0,6217         0,6255         0,6293         0,6331         0,6368         0,6406         0,6443         0,6480         0,6517           0,4         0,6534         0,6591         0,6628         0,6664         0,6700         0,6736         0,6772         0,6808         0,6844         0,6879           0,5         0,6915         0,6950         0,6985         0,7019         0,7054         0,7088         0,7123         0,7157         0,7190         0,7224           0,6         0,7257         0,7291         0,7357         0,7389         0,7422         0,7454         0,7486         0,7517         0,7549           0,7         0,7580         0,7611         0,7642         0,7673         0,7704         0,7734         0,7764         0,7794         0,7823         0,7852           0,8         0,7881         0,7910         0,7939         0,7967         0,7995         0,8023         0,8051         0,8078         0,8133           0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238			-	-	-,	-	-	-,		-	_
0,3         0,6179         0,6217         0,6255         0,6293         0,6331         0,6368         0,6406         0,6443         0,6480         0,6517           0,4         0,6554         0,6591         0,6628         0,6664         0,6700         0,6736         0,6772         0,6808         0,6844         0,6879           0,5         0,6915         0,6950         0,6985         0,7019         0,7054         0,7088         0,7123         0,7157         0,7190         0,7224           0,6         0,7257         0,7291         0,7324         0,7357         0,7389         0,7422         0,7454         0,7486         0,7517         0,7549           0,7         0,7580         0,7611         0,7642         0,7673         0,7704         0,7734         0,7764         0,7794         0,7823         0,7852           0,8         0,7881         0,7910         0,7939         0,7967         0,7995         0,8023         0,8051         0,8078         0,8106         0,8133           0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238         0,8264         0,8289         0,8315         0,8340         0,8365         0,8389           1,0         0,8413         0,8485	_										
0,4         0,6554         0,6591         0,6628         0,6664         0,6700         0,6736         0,6772         0,6808         0,6844         0,6879           0,5         0,6915         0,6950         0,6985         0,7019         0,7054         0,7088         0,7123         0,7157         0,7190         0,7224           0,6         0,7257         0,7291         0,7324         0,7357         0,7389         0,7422         0,7454         0,7486         0,7517         0,7549           0,7         0,7580         0,7611         0,7642         0,7673         0,7704         0,7734         0,7764         0,7794         0,7823         0,7852           0,8         0,7881         0,7910         0,7939         0,7967         0,7995         0,8023         0,8051         0,8078         0,8106         0,8133           0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238         0,8264         0,8289         0,8315         0,8340         0,8365         0,8389           1,0         0,8413         0,8485         0,8485         0,8508         0,8531         0,8577         0,8599         0,8810         0,8330           1,2         0,8849         0,8866         0,8708	_		-	-	-	-	_	_	-,	-	
0,5         0,6915         0,6950         0,6985         0,7019         0,7054         0,7088         0,7123         0,7157         0,7190         0,7224           0,6         0,7257         0,7291         0,7324         0,7357         0,7389         0,7422         0,7454         0,7486         0,7517         0,7549           0,7         0,7580         0,7611         0,7642         0,7673         0,7704         0,7734         0,7764         0,7794         0,7823         0,7852           0,8         0,7881         0,7910         0,7939         0,7967         0,7995         0,8023         0,8051         0,8078         0,8106         0,8133           0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238         0,8264         0,8289         0,8315         0,8340         0,8365         0,8389           1,0         0,8413         0,8481         0,8485         0,8508         0,8531         0,8554         0,8577         0,8599         0,8621           1,1         0,8643         0,8665         0,8686         0,8708         0,8729         0,8749         0,8770         0,8790         0,8810         0,8330           1,2         0,8849         0,8888         0,8907		_	_	-	_	_	_	_		-	
0,6         0,7257         0,7291         0,7324         0,7357         0,7389         0,7422         0,7434         0,7486         0,7517         0,7349           0,7         0,7580         0,7611         0,7642         0,7673         0,7704         0,7734         0,7764         0,7794         0,7823         0,7852           0,8         0,7881         0,7910         0,7939         0,7967         0,7995         0,8023         0,8051         0,8078         0,8106         0,8133           0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238         0,8264         0,8289         0,8315         0,8340         0,8365         0,8389           1,0         0,8413         0,8481         0,8461         0,8485         0,8508         0,8531         0,8554         0,8577         0,8599         0,8310           1,1         0,8643         0,8665         0,8686         0,8708         0,8729         0,8749         0,8770         0,8790         0,8810         0,8830           1,2         0,8849         0,8869         0,8888         0,8907         0,8925         0,8944         0,8962         0,8980         0,8997         0,9015           1,3         0,9032         0,9049		_				-,				-	
0,7         0,7580         0,7611         0,7642         0,7673         0,7704         0,7734         0,7764         0,7794         0,7823         0,7852           0,8         0,7881         0,7910         0,7939         0,7967         0,7995         0,8023         0,8051         0,8078         0,8106         0,8133           0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238         0,8264         0,8289         0,8315         0,8340         0,8365         0,8389           1,0         0,8413         0,8481         0,8461         0,8485         0,8508         0,8531         0,8554         0,8577         0,8599         0,8810           1,1         0,8643         0,8665         0,8686         0,8708         0,8729         0,8749         0,8770         0,8790         0,8810         0,8830           1,2         0,8849         0,8869         0,8888         0,8907         0,8925         0,8944         0,8962         0,8980         0,8997         0,9015           1,3         0,9032         0,9049         0,9066         0,9082         0,9099         0,9115         0,9131         0,9147         0,9162         0,9177           1,4         0,9192         0,9207		_	_	_	_	-	_	_			_
0,8         0,7881         0,7910         0,7939         0,7967         0,7995         0,8023         0,8051         0,8078         0,8106         0,8133           0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238         0,8264         0,8289         0,8315         0,8340         0,8365         0,8389           1,0         0,8413         0,8488         0,8461         0,8485         0,8508         0,8531         0,8554         0,8577         0,8599         0,8621           1,1         0,8643         0,8665         0,8686         0,8708         0,8729         0,8749         0,8770         0,8790         0,8810         0,8830           1,2         0,8849         0,8869         0,8888         0,8907         0,8925         0,8944         0,8962         0,8980         0,8997         0,9015           1,3         0,9032         0,9049         0,9066         0,9082         0,9099         0,9115         0,9131         0,9147         0,9162         0,9177           1,4         0,9192         0,9207         0,9222         0,9236         0,9251         0,9265         0,9279         0,9292         0,9306         0,9319           1,5         0,9332         0,9345											-
0,9         0,8159         0,8186         0,8212         0,8238         0,8264         0,8289         0,8315         0,8340         0,8365         0,8389           1,0         0,8413         0,8488         0,8461         0,8485         0,8508         0,8531         0,8554         0,8577         0,8599         0,8621           1,1         0,8643         0,8665         0,8686         0,8708         0,8729         0,8749         0,8770         0,8790         0,8810         0,8830           1,2         0,8849         0,8869         0,8888         0,8907         0,8925         0,8944         0,8962         0,8980         0,8997         0,9015           1,3         0,9032         0,9049         0,9066         0,9082         0,9099         0,9115         0,9131         0,9147         0,9162         0,9177           1,4         0,9192         0,9207         0,9222         0,9236         0,9251         0,9265         0,9279         0,9292         0,9306         0,9319           1,5         0,9332         0,9345         0,9357         0,9370         0,9382         0,9394         0,9406         0,9418         0,9429         0,9441           1,6         0,9452         0,9463	_	_					_			_	
1,0         0,8413         0,8488         0,8461         0,8485         0,8508         0,8531         0,8534         0,8577         0,8599         0,8621           1,1         0,8643         0,8665         0,8686         0,8708         0,8729         0,8749         0,8770         0,8790         0,8810         0,8830           1,2         0,8849         0,8869         0,8888         0,8907         0,8925         0,8944         0,8962         0,8980         0,8997         0,9015           1,3         0,9032         0,9049         0,9066         0,9082         0,9099         0,9115         0,9131         0,9147         0,9162         0,9177           1,4         0,9192         0,9207         0,9222         0,9236         0,9251         0,9265         0,9279         0,9292         0,9306         0,9319           1,5         0,9332         0,9345         0,9357         0,9370         0,9382         0,9394         0,9406         0,9418         0,9429         0,9441           1,6         0,9452         0,9463         0,9474         0,9484         0,9495         0,9505         0,9515         0,9525         0,9355         0,9545	$\overline{}$		_				-	_		-	
1,1         0,8643         0,8665         0,8686         0,8708         0,8729         0,8749         0,8770         0,8790         0,8810         0,8830           1,2         0,8849         0,8869         0,8888         0,8907         0,8925         0,8944         0,8962         0,8980         0,8997         0,9015           1,3         0,9032         0,9049         0,9066         0,9082         0,9099         0,9115         0,9131         0,9147         0,9162         0,9177           1,4         0,9192         0,9207         0,9222         0,9236         0,9251         0,9265         0,9279         0,9292         0,9306         0,9319           1,5         0,9332         0,9345         0,9357         0,9370         0,9382         0,9394         0,9406         0,9418         0,9429         0,9441           1,6         0,9452         0,9463         0,9474         0,9484         0,9495         0,9505         0,9515         0,9525         0,9355         0,9545											
1,2     0,8849     0,8869     0,8888     0,8907     0,8925     0,8944     0,8962     0,8980     0,8997     0,9015       1,3     0,9032     0,9049     0,9066     0,9082     0,9099     0,9115     0,9131     0,9147     0,9162     0,9177       1,4     0,9192     0,9207     0,9222     0,9236     0,9251     0,9265     0,9279     0,9292     0,9306     0,9319       1,5     0,9332     0,9345     0,9357     0,9370     0,9382     0,9394     0,9406     0,9418     0,9429     0,9441       1,6     0,9452     0,9463     0,9474     0,9484     0,9495     0,9505     0,9515     0,9525     0,9535     0,9545		_		_	_		_	_		_	
1,3     0,9032     0,9049     0,9066     0,9082     0,9099     0,9115     0,9131     0,9147     0,9162     0,9177       1,4     0,9192     0,9207     0,9222     0,9236     0,9251     0,9265     0,9279     0,9292     0,9306     0,9319       1,5     0,9332     0,9345     0,9357     0,9370     0,9382     0,9394     0,9406     0,9418     0,9429     0,9441       1,6     0,9452     0,9463     0,9474     0,9484     0,9495     0,9505     0,9515     0,9525     0,9535     0,9545											
1,4     0,9192     0,9207     0,9222     0,9236     0,9251     0,9265     0,9279     0,9292     0,9306     0,9319       1,5     0,9332     0,9345     0,9357     0,9370     0,9382     0,9394     0,9406     0,9418     0,9429     0,9441       1,6     0,9452     0,9463     0,9474     0,9484     0,9495     0,9505     0,9515     0,9525     0,9335     0,9545	$\overline{}$	_	_	_	_	_	_	_		_	
1,5 0,9332 0,9345 0,9357 0,9370 0,9382 0,9394 0,9406 0,9418 0,9429 0,9441 1,6 0,9452 0,9463 0,9474 0,9484 0,9495 0,9505 0,9515 0,9525 0,9535 0,9545	$\overline{}$	_								_	
1,6 0,9452 0,9463 0,9474 0,9484 0,9495 0,9505 0,9515 0,9525 0,9535 0,9545		_									-
	$\overline{}$	_		_	_						
1,7 0,5334 0,5364 0,5375 0,5382 0,5391 0,5399 0,9608 0,9616 0,9625 0,9633											
	1,/	0,9334	0,9364	0,93/3	0,9382	0,9391	0,9399	0,9608	0,9616	0,9623	0,9633

# ANEXO 05: Tabla Termodinámica

Compuesto	Observaciones	Entalpia de Formación (Ah, ) [Keal/mol] 1	Energia Libre de Gibbs (\Delta en') [Keal/mol] 2	Entropia de Formación (Asa") [cal/mol.*C
	gas	716.682KJ/mol	671,290KJ/snal	157,987J/mol.K
4	solido, Diamante	0.453; 1,895KJ/mol	0,685; 2,900KJ/mol	2,377J/mol.K
-0-	sólido: Grafito	0.00	0.00	5.7403/mol.K
C <sub>2</sub>	235	831.96KJ/mol	175,92KJ/mol	199,309J/mol.K
	gas	-25,30	-15.35	73,95
CI	figuido	-33,34	-16.43	51.25
-	ca	4	-13.92	
OF,	C-F	-223	-212,34	
C <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	898	73.82. 73.84	71.02: 71.03	
CN.	solución aq	36.1; [51.0KJ/mol	-172,3	28.2, 117,991 mol.K
CNS	solución aq	17.2	212	36.
NaBro	solucion aq	-78.9		
NaBrO <sub>i</sub>	solución ag 400	-63.80	-57,59	
	sálido	-22,47; -21,46	-14.7	21,8
NaCN	solución aq. 200	-22,29	-23,24	
NaCNO	sólido	-95,6; -96.3		
MacHo	solución aq	-91,7	-86.00	
NaCNS	sólido	-41,73; -39,94	V 475	
	solución aq. 400	-38.23	-39.24	
NaHCO,	solido	-226.5; -226.0	-202,66; -203.6	24,4
2.14.75	solución aq	-222,4; -222,5	-202,87; -202,89	37,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>1</sub>	sólido	-270,3;-269,46	-250.4; -249.5	12,5
Station.	solucion au, 1000	-275,33	-251.36	
NaCH,COO	sòlido	-170.45		
7-9-8-7-	solución aq. 400	-175.450	-152.31	
Na <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	solido	-314.3; -313.8	-308.	37.
V-00 NII	solución aq. 600	-309.92	-283,42	
NaCO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	sólido	-142.17	or sec at oba	147
	sólido	-98,232; -98,321 -43,50	-91.785; -91.894	17.50
NaCl	gas solución aq	-97,302	-298,72KJ/mel	27.6
	solución aq. 400	-97,302 -97,314	-93.92	2/3
S. au S.	liquide	-85.75, -83.59	*20,32	
NaClO:	solución ag. 400	-78.42	393,6407 KIrmot	
	6	-41,404, -41,35	-19,100; -19.05	37,19
NaCIO)	fiquido solución aq	-49.572	-19,100; -19.05	35
	solución aq. 400	49210	3000	- 22
BNO.H.O	liquida	-112.01	-78.36	
IINO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	liguide	-252.45	-193.70	
2	gas	-57,7979; -241,818KJ/mol	-54,6351; -228,588KJ/mol	45,106; 188,716J/mel,K
H <sub>2</sub> O	Tiquido	-68.31741-235.830KJ/mol	-56.6899; -237.178K.Jonel	16.716, 69.911/mol K
	233	-59,57;-59,563	-56,08, -56,057	47,379
D <sub>2</sub> O	liquido	-70.563	-56,057	18,162
	gas	-31.83; -136.31KJ/mol	-105,60KJ/mol	232,6J/mol.K
H <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	liquido	+45.16; -44.84; -187,78KJ/mol; -187,61	-28.21; -27.240; -120.42KJ/mol; -118,1	22: 109.61/mol.K
1762	solución ag	-45,68KJ/mol	-34.470KJ/mol	
	solución aq. 200	-45.80	-31.47	
NO.	liquido	-99,6	-98 <sub>a</sub> 70KJ/mdl	
	solución aq	-94.5	-90,85	
'NS	sélida	-48,52; -47,0	1770	
	selución aq.400	-41,07 -204,01; -273,95; -274,01	-14,08 -255.5	27.6
(,00)	sélido selución aq	-284,91 (400)	-264.04 (400); -261.2	33,6
0.881	solicion aq solicio	-280,90 (400)	-264,04 (400); -261,2	25,6
arco <sub>j</sub>	solución eq. 2000	-224.85	-207.71	32,170
C)LCOO	sélicia	-173,80	1000000	

# ANEXO 06: Registro fotográfico

# En la imagen se logra apreciar los componentes del área de neutralización como también el área de secado

Descripción	Tanque de Dosificaciones
En la imagen se logra apreciar los tanques de reactivos que están direccionadas al tanque de neutralización.	

Descripción	Imagen Del Bidón De Muestra
En la imagen se muestra el bidón de 25 kg de pulpa extraída del relave	PULPA CI ANURADA

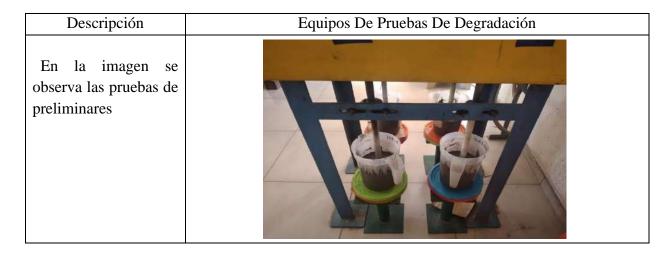
Descripción	Imagen de preparación de la solución indicadora
En la imagen se aprecia la prelación del indicador para la titulación y posterior determinación del cianuro presente	

Descripción	Titulación
En la imagen se aprecia el cálculo de cianuro libe la para las pruebas preliminares.	

Descripción	Solución De Yoduro De Potación
En la imagen se aprecia la solución indicadore de yoduro de potasio al 5%, utilizada para poder hallar la cantidad de cianuro libre presente en la solución barren	

Descripción	Jarras de toma de muestra
En la imagen se observa la toma de PH con el equipo de potenciómetro	





Descripción	Circuito de jarrar
Pruebas de degradación	



Descripción	Bureta Digital
Las buretas digitales utilizan una jeringa de alta precisión para suministrar muestras medidas con precisión para el tratamiento de aguas residuales.	PRINCELLA DEL CONTROLLA DEL CO