

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



TESIS

**DETOXIFICACIÓN DE SOLUCIONES CIANURADAS EN EFLUENTES
UTILIZANDO EL OZONO EN LA MINA SANTA ROSA PROVINCIA DE GRAU –
APURIMAC**
(INVESTIGACIÓN TECNOLÓGICA)

Para optar al Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico

BACHILLERES:

- **HUANCA ÑAHUE, Kenny Karol**
- **QUISPE HUAMANI, David**

ASESOR:

- **M.Sc. SANCHEZ QUISPE, Honorato**

CUSCO – PERÚ

2022

PRESENTACIÓN

SEÑOR DECANO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO;

SEÑORES INTEGRANTES DE LA COMISIÓN DICTAMINADORA:

Teniendo presente el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, para obtener el Título Profesional de Ingeniero Metalúrgico adaptado para atención por medio virtual, ponemos a vuestra consideración la Tesis Colectiva Intitulada:

***DETOXIFICACION DE SOLUCIONES CIANURADAS EN EFLUENTES UTILIZANDO
EL OZONO EN LA MINA SANTA ROSA PROVINCIA DE GRAU – APURIMAC
(Investigación Tecnológica).***

El trabajo se elaboró con el propósito de detoxificar las soluciones cianuradas de la Empresa Minera de Santa Rosa en la región de Apurímac, en el cual se logró óptimos resultados de detoxificación utilizando el ozono. Donde se desarrolló a nivel laboratorio con los conocimientos académicos, científicos y técnicos obtenidos y plasmados en este trabajo en el ámbito ambiental dentro del proceso de minerales.

Teniendo el compromiso con el medio ambiente y la tierra que nos vio nacer, será una contribución relevante a nuestra flora, fauna y todo el medio ambiente; así como en los procesos químico-metalúrgicos de los minerales en las plantas de concentración.

HUANCA ÑAHUE, Kenny Karol

QUISPE HUAMANI, David

EDICATORIA

A Dios por darme fuerzas y ganas de seguir saliendo adelante, además por ser mi guía en este camino de superación.

A mis padres Leonor y Saturnino por darme amor, cariño, comprensión; por apoyarme en los momentos más difíciles.

A mis hermanos Valeria y Mario Stefhano, quienes fueron y son el motor y motivo de mi superación.

A mi sobrino Jhattzel Valentino, por ser mi inspiración del día a día para conseguir concluir este trabajo.

A todos mis amigos, amigas, familiares, quienes estuvieron en los momentos que más los necesitaba y me brindaron ese apoyo incondicional.

Kenny Karol HUANCA ÑAHUE

A mi Dios, por llenar mi vida de dicha y bendiciones, por ser la luz que guía mi camino y porque sé que me seguirá abriendo más puertas para más oportunidades.

A mis queridos Padres Alipio Quispe Huaraca y Ana Huamani Lima, porque ellos son el epitome del trabajo y esfuerzo, constantemente han tratado de sacarme adelante y les agradezco de todo corazón su amor, cariño y comprensión. Por todo lo que me dieron en esta vida, por ser lateral en tiempos difíciles y tener fe en esta trayectoria, siempre los llevo en mi espíritu.

A mi querida hermana Marymar Quispe Huamani, la compañía y el apoyo que me brinda y sé que su apoyo es incondicional y eterna.

Y a mis docentes por todas las enseñanzas y consejos brindados.

David QUISPE HUAMANI

AGRADECIMIENTO

Primeramente, agradecer a nuestra alma mater; Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, nuestra eterna y amada universidad.

Agradecer, a todos los Docentes y la parte administrativa de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, que con su gran pasión de enseñanza nos inculcaron a ser mejores en el futuro a través de su enseñanza, consejos y apoyo incondicional, para ser líderes en esta sociedad y cumplir con nuestros propósitos.

Agradecer también al M.Sc. Sánchez Quispe Honorato, por brindarnos el apoyo en el asesoramiento y darnos la confianza para seguir adelante con este proyecto hasta culminar satisfactoriamente, y también por el apoyo incondicional en este trabajo al Ing. Peña Peña Elías Teodoro, por la amistad y consejos hasta el término del trabajo.

Al Químico Ramos Yaco Julio y a su Empresa “Tecnología e Ingeniería de Procesos Industriales SRL”, por colaborarnos hasta el final y brindarnos sus instalaciones de laboratorio para la realización de nuestras pruebas de análisis químico en la determinación de las concentraciones del cianuro y poder concluir con esta investigación.

A la CIA. Minera de Santa Rosa, por darnos la facilidad de sacar las muestras y sus consejos para elaborar esta investigación del futuro.

Y a todos nuestros amigos, compañeros y familiares que siempre nos alentaban a seguir adelante y no rendirnos.

HUANCA ÑAHUE, Kenny Karol

QUISPE HUAMANI, David

RESUMEN

Dentro del ámbito Minero-Metalúrgico, **la contaminación del medio ambiente está siendo causal de muchos conflictos sociales** por lo que las personas no confían en la minería. En este proyecto de investigación se buscó **detoxificar los efluentes cianurados** del que era del proceso de lixiviación de la empresa minera Santa Rosa (Grau-Apurímac) con un proceso más limpio y rentable como es **la ozonificación y la determinación de un modelo cinético** de la reacción del proceso.

En primer lugar, **se tomó la muestra de las relaveras** de la mina para luego determinar la concentración inicial, luego se hizo el proceso de la **detoxificación con el ozono** en diferentes tiempos y con diferentes dosificaciones, al momento de terminar con la ozonificación se procedió con el **análisis químico de la muestra** usando el método volumétrico y posteriormente se desarrolló cuantitativamente la concentración del cianuro por el método de las diluciones. A continuación, para determinar el modelo o la ecuación cinética del proceso con los datos obtenidos, se determinó el **orden y la constante de la velocidad usando el método integral**. Finalmente, para validar nuestra hipótesis se usó como técnica principal el paquete estadístico Minitab 19 y Statgraphics 18 con un **diseño experimental por bloques**.

Los resultados muestran que la detoxificación con el ozono es eficiente en las diferentes muestras experimentadas; con una dosificación al 100% (1000mg/h) **se logró detoxificar de 220.5mg a 2.45mg/l con un rendimiento de 98.9% y con el modelo cinético de orden cero**. Se considera eficiente la detoxificación del cianuro con el ozono a lo que se menciona en el D.S N° 010-2010-MINAM (anexo 01) por que el resultado final del cianuro total es 1mg/l.

Palabras clave: Detoxificación, cianuro, ozono, concentración, efluentes.

ABSTRACT

In the mining-metallurgical field, environmental contamination is causing many social conflicts and people do not trust mining. In this research project we sought to detoxify the cyanide effluents from the leaching process of the Santa Rosa mining company (Grau-Apurimac) with a cleaner and more profitable process such as ozonation and the determination of a kinetic model of the process reaction.

First, a sample was taken from the mine tailings to determine the initial concentration, then the ozone detoxification process was carried out at different times and with different dosages, at the end of the ozonation process the sample was chemically analyzed using the volumetric method and then the cyanide concentration was quantitatively developed by the dilution method. Next, to determine the model or kinetic equation of the process with the data obtained, the order and rate constant were determined using the integral method. Finally, to validate our hypothesis, the statistical package Minitab 19 and Statgraphics 18 with a block experimental design were used as the main technique.

The results show that ozone detoxification is efficient in the different samples tested; with a dosage of 100% (1000mg/h), detoxification was achieved from 220.5mg to 2.45mg/l with a yield of 98.9% and with the zero-order kinetic model. The detoxification of cyanide with ozone is considered efficient according to what is mentioned in D.S N° 010-2010-MINAM (Annex 01) because the final result of total cyanide is 1 mg/l.

Keywords: Detoxification, cyanide, ozone, concentration, effluents.

INTRODUCCIÓN

El proceso hidrometalúrgico de la lixiviación con cianuro es uno de los más antiguos para el procesamiento de minerales de oro, y el producto químico más utilizado es el cianuro por su facilidad de uso y los resultados, pero también es el más tóxico y los daños que ocasiona es irremediable, por tal motivo es un problema para el medio ambiente y para todos los seres vivos. Se realizó el análisis completo experimental; **determinando el tiempo y el modelo cinético para la eliminación del cianuro y verificando si el ozono es eficaz en la detoxificación del cianuro.** Se planteó el problema de nuestra investigación, los objetivos, las justificaciones, variables, hipótesis y la matriz de consistencia. Experimentalmente se tenía y se llegó a la hipótesis planteado: **el ozono si es efectivo en la detoxificación del cianuro con un buen rendimiento en un tiempo favorable y con la producción total del ozono.**

El marco teórico enmarca los conceptos generales del tema de la investigación, procesos y modelos a usar, y todos los análisis en la que podemos determinar la concentración del cianuro.

La metodología o el proceso de la experimentación, se realizaron las diferentes pruebas para llegar al objetivo planteado, haciendo pruebas preliminares para tener los equipos, materiales y reactivos a utilizar. Terminando con ello, se determinó la concentración final y para la ecuación cinética, la constante y el orden de reacción para armar nuestro modelo cinético. Se empleó diferentes métodos para determinar los resultados de nuestras pruebas.

Al finalizar, se hace la interpretación de los resultados y el análisis de cada tabla o gráfico determinado, cada variable como el tiempo y la dosificación del ozono; y todos los resultados comparar con la técnica del análisis estadístico STATGRAPHICS 18 y del Minitab 19.

Concluimos; el ozono (OZONIZACION) cumple con las condiciones necesarias en la detoxificación del cianuro tanto a nivel laboratorio y también como en el reactor.

INDICE GENERAL

PRESENTACIÓN.....	i
EDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT.....	v
INTRODUCCIÓN	vi
INDICE GENERAL	vii
INDICE DE TABLAS	xii
INDICE DE FIGURAS.....	xiv
SIMBOLOGIA	xvi
CAPITULO I	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1. Situación Problemática.....	1
1.2. Formulación de Problemas.....	3
1.2.1. Problema General	3
1.2.2. Problemas Específicos.....	3
1.3. Justificación.....	3
1.3.1. Conveniencia	3
1.3.2. Relevancia Social	4
1.3.3. Relevancia Tecnológica.....	4
1.3.4. Valor Teórico.....	5
1.3.5. Unidad Metodológica	5
1.4. Objetivos de la Investigación	5
1.4.1. Objetivo General.....	5
1.4.2. Objetivos Específicos	6
CAPITULO II.....	7

MARCO TEORICO.....	7
2.1. Antecedentes	7
2.1.1. Antecedentes Internacionales	7
2.1.2. Antecedentes Nacionales.....	8
2.1.3. Antecedentes Locales	11
2.2. Bases Teóricas.....	14
2.2.1. Proceso de extracción de oro de la mina Santa Rosa	14
2.2.1.1. Proceso de heap leaching.....	14
2.2.1.2. Pilas de lixiviación.....	14
2.2.2. Lixiviación del oro.....	15
2.2.2.1. Proceso de lixiviación.....	15
2.2.2.2. Métodos de lixiviación.....	16
A. Lixiviación estática o por percolación	16
B. Lixiviación dinámica o con agitación	16
C. Lixiviación a presión.....	16
2.2.3. Proceso de cianuración del oro.....	17
2.2.3.1. Cianuración.....	17
A. Tipos de cianuración (aplicación).....	18
B. Cinética de la cianuración	18
2.2.3.2. Cianuro de sodio	18
A. Características	19
B. Utilidades o aplicaciones.....	20
C. Reactividad y estabilidad	20
2.2.3.3. Clasificación del cianuro.....	20
2.2.4. Oxidación química para tratamiento de cianuro.....	22
2.2.4.1. Método con peróxido de hidrogeno	23
2.2.4.2. Método con ácido de caro (H₂SO₅).....	23
2.2.4.3. Método con UV- H₂O₂ fotoactivo	24
2.2.4.4. Tratamiento con ozono (O ₃).....	25
2.2.5. Ozono.....	27
2.2.5.1. Principales características y usos del O₃	27
2.2.5.2. Propiedades físicas y químicas del ozono.....	28

2.2.5.3. Toxicidad en la salud y el medio ambiente.....	29
2.2.5.4. Como se genera el ozono O3	32
2.2.6. Cinética de reacción y velocidad de reacción.....	35
2.2.6.1. Cinética de una reacción química.....	35
2.2.6.2. La velocidad de una reacción química.....	36
2.2.6.3. Clasificación de reacciones químicas.....	36
A. Reacción heterogénea.....	36
B. Reacciones homogéneas.....	37
2.2.6.4. Cinética y termodinámica de la detoxificación del cianuro.....	38
2.2.7. Efecto de la concentración en la ecuación cinética.....	41
2.2.7.1. Reacciones simples y múltiples.....	41
2.2.7.2. Reacción elemental y no elemental.....	42
2.2.7.3. Orden de una reacción y molecularidad.....	42
2.2.7.4. Efecto de la temperatura en la cinética.....	43
2.2.7.5. Mecanismo de reacción.....	44
2.2.8. El factor del tiempo para determinar las concentraciones.....	46
2.2.8.1. La reacción cuando el orden es cero.....	46
2.2.8.2. La reacción cuando el orden es uno.....	48
2.2.8.3. La reacción cuando el orden es dos.....	48
2.2.9. Factores que afectan a la velocidad de la reacción.....	49
2.2.10. Efecto de otras variables en la detoxificación del cianuro por ozono.....	50
2.2.10.1. Producto de la velocidad del flujo de ozono.....	50
2.2.10.2. Producto del pH.....	51
2.2.10.3. Producto de la temperatura.....	51
2.2.11. Definición según D.S.010-2010-MINAM.....	51
2.2.12. Determinación del cianuro libre.....	53
2.2.12.1. Unidades de concentración.....	53
2.3. Definición de términos básicos.....	54
CAPITULO III.....	56
HIPOTESIS Y VARIABLES.....	56
3.1. Hipótesis.....	56
3.1.1. Hipótesis general.....	56

3.1.2. Hipótesis específicas.....	56
3.2. Variables.....	56
3.2.1. Identificación de variables.....	56
3.2.1.1. Variables dependientes	56
3.2.1.2. Variables independientes	56
3.3. Indicadores	56
CAPITULO IV.....	59
METODOLOGIA DE INVESTIGACIÓN.....	59
4.1. Diseño de Investigación	59
4.1.1. Ámbito de estudio.....	59
4.1.2. Tipo y nivel de investigación.....	60
4.1.3. Unidad de análisis.....	60
4.2. Población de Estudio.....	60
4.2.1. Población de estudio.....	60
4.2.2. Tamaño de muestra.....	61
4.2.3. Técnica de selección de muestra	62
4.3. Validez y Confiabilidad de Instrumentos.....	62
4.4. Plan de Análisis de Datos.....	62
4.4.1. Técnicas de recolección de información	63
4.4.2. Técnicas de análisis e interpretación de la información	63
4.4.3. Técnicas Para Demostrar la Verdad o Falsedad de las Hipótesis Planteadas.....	63
4.5. Pasos a seguir en las pruebas experimentales realizadas	64
CAPITULO V.....	65
RESULTADOS EXPERIMENTALES	65
5.1. El Muestreo de Investigación.....	65
5.2. Preparación y Titulación para la Determinación del Cianuro	65
5.2.1. Procedimiento desarrollado de la practica en el laboratorio.....	66
5.2.2. Procedimiento para la determinar del CN – total	67
5.2.3. Equipos y materiales utilizados para diferentes ocasiones	68
5.3. Análisis de Datos del Procedimiento	70
5.3.1. Diagrama de flujo del circuito de detoxificación final	71

5.3.2. Resultados del experimento en el laboratorio y del circuito de detoxificación del cianuro con ozono a temperatura ambiente y presión normal de 1 atm.	78
CAPITULO VI.....	88
ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	88
6.1. Análisis de los Resultados y Discusión.....	88
6.2. Imágenes de los Resultados.....	94
6.2.1. Análisis del gráfico 10:.....	95
6.2.2. Análisis del gráfico 11:.....	95
6.2.3. Análisis del gráfico 12:.....	96
6.2.4. Análisis del gráfico 13:.....	97
6.2.5. Análisis del gráfico 14:.....	98
6.2.6. Análisis del gráfico 15:.....	99
6.2.7. Análisis del gráfico 16:.....	100
6.2.8. Análisis del gráfico 17:.....	101
6.2.9. Análisis del gráfico 18:.....	102
6.2.10. Análisis del grafico 19:.....	103
6.3. Discusión de los resultados según STATGRAPHICS 18	105
6.4. Verificación de la hipótesis significativo	108
6.4.1. Hipótesis General	108
6.4.2. Hipótesis a comprobar de la ecuación lineal	109
6.4.3. Hipótesis a comprobar por ANOVA	109
6.5. Velocidad inicial con el modelo lineal estadístico.	111
6.6. Análisis de varianza	113
6.7. Análisis por Pareto estandarizado	115
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	118
Conclusiones	118
Recomendaciones.....	120
ANEXOS	121
BIBLIOGRAFIA	135

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Especies de cianuro</i>	22
Tabla 2 <i>Solubilidad con el agua el ozono a diferentes temperaturas con una presión atmosférica</i>	29
Tabla 3 <i>Otros efectos que asocian al O₃</i>	32
Tabla 4 <i>Resumen de reacciones químicas</i>	49
Tabla 5 <i>Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicas</i>	52
Tabla 6 <i>Equivalencias entre molaridad de soluciones de NaCN y unidades de concentración química</i>	54
Tabla 7 <i>Operacionalización de variables</i>	58
Tabla 8 <i>Balance de masa</i>	74
Tabla 9 <i>Comparación de resultados a nivel laboratorio y el reactor de detoxificación</i> .	78
Tabla 10 <i>Concentración del cianuro - muestra 1, con una dosificación de ozono al 50% (ppm)</i>	79
Tabla 11 <i>Concentración del cianuro - muestra 2, con una dosificación de ozono al 75% (ppm)</i>	79
Tabla 12 <i>Concentración del cianuro - muestra 3, con dosificación de ozono al 100% (ppm)</i>	80
Tabla 13 <i>Determinación de la constante de velocidad de cada muestra</i>	80
Tabla 14 <i>Resultados finales de la cinética química del NaCN</i>	83
Tabla 15 <i>Detoxificación final del cianuro en el circuito con el 100% de ozono</i>	85
Tabla 16 <i>Resultado del balance del circuito de detoxificación del cianuro</i>	86

Tabla 17 <i>Datos de las concentraciones en los tres parámetros y en tiempo total</i>	87
Tabla 18 <i>Comparación de modelos alternativos de regresión</i>	106
Tabla 19 <i>Planteamiento de hipótesis: correlación de datos linealmente ($\alpha=0.05$)</i>	109
Tabla 20 <i>Planteamiento de hipótesis: Datos dependientes ($\alpha=0.05$)</i>	109
Tabla 21 <i>Validación de los coeficientes lineales</i>	110
Tabla 22 <i>Análisis de variación (varianza) para el modelo lineal</i>	110
Tabla 23 <i>Según ANOVA el proceso de detoxificación</i>	114
Tabla 24 <i>Pruebas a diferentes porcentajes de dosificación de ozono con los cambios de la concentración para determinar el orden de la reacción.</i>	131
Tabla 25 <i>Determinación de velocidades de cada prueba de las tres muestras.</i>	132
Tabla 26 <i>Determinar de la constante de velocidad.</i>	133
Tabla 27 <i>Matriz de Consistencia</i>	134

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Pilas de lixiviación</i>	15
Figura 2 <i>Representación gráfica del anión complejo aurocianida o dicianoaurato (I), [Au (CN)₂] en forma de "bolas y palos"</i>	17
Figura 3 <i>Equilibrio de CN⁻ / HCN con el pH</i>	21
Figura 4 <i>Esquema básico del proceso de ozonización</i>	33
Figura 5 <i>Generador dieléctrico de Ozono</i>	34
Figura 6 <i>Diagrama de Pourbaix del ion cianuro para la formación del OCN</i>	39
Figura 7 <i>Ubicación de la mina Santa Rosa en el Distrito de Turpay</i>	59
Figura 8 <i>Población de estudio de la CIA Minera Santa Rosa, relavera cianurada</i>	61
Figura 9 <i>Diagrama del circuito de detoxificación final y su balance</i>	72
Figura 10 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 01 (prueba 01) con una dosificación de ozono al 50% (500 mg/h)</i>	94
Figura 11 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 01 (prueba 02) con una dosificación de ozono al 50% (500 mg/h)</i>	95
Figura 12 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 01 (prueba 03) con una dosificación de ozono al 50% (500 mg/h)</i>	96
Figura 13 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 02 (prueba 01) con una dosificación de ozono al 75% (750 mg/h)</i>	97
Figura 14 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 02 (prueba 02) con una dosificación de ozono al 75% (750 mg/h)</i>	98
Figura 15 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 02 (prueba 03) con una dosificación de ozono al 75% (750 mg/h)</i>	99

Figura 16 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 03 (prueba 01) con una dosificación de ozono al 100% (1000 mg/h).</i>	100
Figura 17 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 03 (prueba 02) con una dosificación de ozono al 100% (1000 mg/h).</i>	101
Figura 18 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 03 (prueba 03) con una dosificación de ozono al 100% (1000 mg/h).</i>	102
Figura 19 <i>Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la última muestra en el reactor con una dosificación de ozono al 100% (1000mg/h).</i>	103
Figura 20 <i>Representación lineal de la detoxificación del cianuro.</i>	107
Figura 21 <i>Representación exponencial de la detoxificación del cianuro.</i>	108
Figura 22 <i>Efectos principales para la detoxificación.</i>	112
Figura 23 <i>Interacción de variables independientes para la detoxificación.</i>	113
Figura 24 <i>Diagrama PARETO para la detoxificación del cianuro</i>	115
Figura 25 <i>Superficie de respuesta estimada para la detoxificación del cianuro</i>	116
Figura 26 <i>Contornos de la superficie de respuesta estimada de la detoxificación del cianuro</i>	116
Figura 27 <i>Residuos de la detoxificación del modelo lineal</i>	117

SIMBOLOGIA

ASTM	: American Society for Testing and Materials
CICN	: Cloruro de Cianógeno
CN ⁻	: Ion Cianuro
DPD	: Dietil-p-fenilenodiamina
g/L	: Gramos por litro
H ₂ O ₂	: Peróxido de Hidrogeno
H ₂ SO ₅	: Ácido peroximonosulfurico
HCN	: Cianuro de Hidrogeno o acido cianhídrico
KCN	: Cianuro de potasio
KI	: Yoduro de potássio
kg/L	: Kilogramo por litro
LMP	: Límite máximo permisible
mg/L	: Miligramo por litro
MINAM	: Ministerio del Ambiente
MM	: Mediana Minería
mm/L	: Milimol por litro
NaCl	: Cloruro de Sodio
NaCN	: Cianuro de Sodio
NaOCN	: Oxo o Cianato de Sodio
NO ₂	: Dióxido de Nitrógeno
O ₃	: Ozono
OEFA	: Organismo de evaluación y fiscalización ambiental

OMS	: Organización mundial de la salud
ORP	: Potencial oxidación - reducción
pH	: Potencial Hidrogeno
ppm	: Partes por millón
R^2	: Coeficiente de determinación
SAC	: Sociedad anónima cerrada
T°	: Temperatura
$\mu\text{g}/\text{m}^3$: microgramo por metro cubico
°C	: Grados Celsius
%	: Porcentaje

CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Situación Problemática

La mina Santa Rosa, de tipo MM (mediana minería), se encuentra en el cerro Sucahuaylla entre los distritos de Virundo y Turpay, Provincia de Grau ubicada en la región de Apurímac, en las siguientes coordenadas 8.424.535 N y 752.521 E, en la zona 18. Es una unidad minera que ha sido cerrada hace aproximadamente 7 años por no cumplir el Reglamento para la Protección Ambiental en la actividad Minero-Metalúrgica, aprobado por Decreto Supremo N°016-93-EM, que ha sido sancionado por muchos hechos imputados, como por ejemplo de la empresa minera El Misti GOLD S.A. “El relleno sanitario no contaba con canales de escorrentía, poza de captación de lixiviados ni barrera sanitaria; asimismo, los residuos estaban dispuestos sin cobertura (Articulas 85" y 87" del Reglamento de la Ley N° 27314, Ley General de Residuos Sólidos (en adelante, RLGRS))” (Ministerio del Ambiente - OEFA, 2013).

Por el cierre de la empresa minera de una forma irresponsable y sin solucionar ningún hecho ocurrido, el impacto ambiental sigue latente en ese lugar afectando a todos los lugares aledaños, se hacía la recuperación en las pilas de lixiviación por cianuración, la problemática es la contaminación; porque sigue saliendo efluentes cianuradas de las pilas de lixiviación de oro que están abandonadas, el problema crece drásticamente en los tiempos de lluvia, ya que son desplazadas de frente al río Virundo que la misma es el recurso vital para la flora y fauna de ese lugar y porque no decir también para el ser humano, y cabe resaltar que lo efluentes cianuradas tienen aún concentraciones altas de cianuro y la población cuenta con nosotros para reducir la concentración del cianuro.

Esta mina, posee efluentes de las soluciones cianuradas producto de la extracción del metal precioso: el oro; adicionando el cianuro de sodio en su procesamiento industrial, el método que se utiliza es porque tiene un alto rendimiento, sin embargo tiene un gran impacto hacia el medio ambiente, ya que cuando se hace este proceso, en las aguas residuales hay presencia de cianuro y otras sustancias tóxicas pero en concentraciones mínimas; el problema es la contaminación físico-química del tóxico denominado cianuro libre.

Respecto a la actividad minera en Turpay, se ha afirmado lo siguiente:

“La actividad minera en el distrito se remonta a mediados de la década de los años 70, concentrándose en la zona del cerro de Sucahuaylla, de un área de 64 hectáreas en las que se encuentra el asentamiento minero denominado Santa Rosa y una planta procesadora de mineral. Han sido varias las empresas que han explotado estos recursos, entre ellas Sucahuaylla SA, Cambior, Minera Parajay SA, Misti Gold SAC y Phoenix.

A varias de ellas, los pobladores acusan de haber incumplido sus compromisos y haberse marchado sin cancelar las deudas pendientes con los trabajadores. Desde este año 2011, la mina ha pasado a ser propiedad de la empresa. Korimallko Minerals SAC-KOMIN SAC,” (PDFSLIDE; 2002, p. 1)

Las composiciones del cianuro son letales porque son extremadamente tóxicos para los organismos y el ambiente que nos rodea, incluso en pequeñas concentraciones, en la actualidad presenta una serie de tratamientos de efluentes de cianuración: cloración alcalina, oxidación con peróxido de hidrógeno, degradación natural, etc. Estos métodos mencionados son capaces de generar un efluente libre de cianuro, pero este trabajo presenta algunas limitaciones como el costo elevado del proceso debido a que se usa un consumo elevado de reactivos, así como la generación de subproductos tóxicos al medio ambiente.

1.2. Formulación de Problemas

1.2.1. Problema General

- ¿Será posible la detoxificación de soluciones cianuradas por debajo de los límites máximos permisibles y la determinación de un modelo cinético, utilizando el ozono en los efluentes de lixiviación de la mina Santa Rosa – Provincia de Grau – Apurímac?

1.2.2. Problemas Específicos

- ¿Es posible determinar el modelo cinético del proceso de detoxificación con ozono en los efluentes de lixiviación?
- ¿Cuál será el volumen necesario de ozono y el tiempo óptimo para detoxificar a las soluciones cianuradas?

1.3. Justificación

La justificación del presente trabajo de investigación, avala los aspectos: técnicos, económicos, sociales y ambientales, contribuyendo a la Mina Santa Rosa del Distrito de Turpay en la Provincia Grau – Apurímac para el mejor manejo de los lixiviados y también contribuir a futuras investigaciones y al legado bibliográfico de la disciplina. Asimismo, la investigación cinética proporcionará a las personas interesadas una herramienta fundamental, para comprender las variables más destacados en el proceso de detoxificación de las soluciones saturadas.

1.3.1. Conveniencia

Al aplicar el presente proceso de detoxificación en plantas minero metalúrgicas, las comunidades aledañas y todo nuestro recurso de flora, fauna, ríos y suelos, tendrán menor impacto ambiental con los fluentes del cianuro; sin la necesidad de tener excesos debido al efecto que podría tener con el medio ambiente. Siendo las pruebas metalúrgicas las que indiquen la mitigación

del impacto ambiental que es el cianuro. El proceso de detoxificación, permitirá la reducción del grado de cianuro en los efluentes lixiviados de la mina Santa Rosa.

Los pobladores del distrito de Turpay y Virundo de la provincia Grau-Apurímac, expresan preocupaciones incluso se muestran reticentes a la explotación aurífera, de hecho la población, “Tiene experiencia de los impactos negativos, pero también reconoce los impactos positivos en la económica local” (Gouley, 2005, p. 25)

1.3.2. Relevancia Social

En la mina Santa Rosa, para la extracción de oro se utilizó grandes cantidades de cianuro de sodio como producto químico de la lixiviación. El empleo de este producto químico, convierte al proceso de lixiviación en altamente tóxico, originando problemas significativos del medio ambiente y en la salud humana. El proceso empleado para la detoxificación del cianuro reduce considerablemente las malas condiciones medio ambientales y de esta manera la población se beneficiará con un modelo ambiental sostenible y así evitar conflictos sociales a futuro. “Las fuentes potenciales de contaminación ambiental son las pilas de lixiviación, escombros y colas, es necesario controlar estas áreas contaminadas y pueden filtrarse al medio ambiente. Al respecto, los productos tóxicos asociados a estas áreas incluyen: cianuro, complejos metal-cianuro, metales pesados y drenajes ácidos de las rocas” (Aquino H. & Guerreonero F., 2016, p. 20).

1.3.3. Relevancia Tecnológica

En la extracción industrial del oro para la lixiviación, el producto químico de cianuro de sodio es el que más se utiliza y en grandes cantidades, originando efluentes con presencia de relativamente altos porcentajes de cianuro, su inadecuado uso lo convierte en potencialmente tóxico al medio ambiente y perjudicial a los seres vivos.

Las pruebas de detoxificación realizados con el equipo de ozono mejoran los métodos tradicionales y empíricos, siendo un método más relevante ambientalmente, económico, eficiente y con mayores ventajas a diferencia de otros métodos, con la finalidad de determinar los parámetros que se emplearan para la óptima degradación del cianuro, evitando que soluciones lixiviadas residuales presentan componentes de alta toxicidad, el cual debe ser tratado, para tener efluentes libres de cianuro.

1.3.4. Valor Teórico

El uso del ozono es una alternativa tecnológica muy eficiente, es posible estudiar la cinética del proceso de detoxificación, a través de metodologías correctas y parámetros que se indica aplicado en los modelos matemáticos, dadas por diferentes autores. La ozonización es una tecnología en donde los efluentes finalmente quedaran libres del contenido del cianuro de la mina Santa Rosa hasta por debajo de los límites máximos permisibles.

1.3.5. Unidad Metodológica

Con la presente investigación se podría o dar una noción para originar un instrumento nuevo con el fin de recolectar y analizar datos en un proceso de detoxificación del cianuro. Esto ayudará a confirmar en nuestro medio la utilidad del ozono en la detoxificación de efluentes cianurados por oxidación de cianuro en efluentes de lixiviación, proceso que contribuirá en el control y mitigación de este producto que es muy contaminante.

1.4. Objetivos de la Investigación

1.4.1. Objetivo General

- Detoxificar las soluciones cianuradas por debajo de los límites máximos permisibles y determinar un modelo cinético, utilizando el ozono en los efluentes de lixiviación de la mina Santa Rosa – Provincia de Grau – Apurímac.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Determinar el modelo cinético del proceso de detoxificación con ozono en los efluentes de lixiviación.
- Establecer el volumen necesario de ozono y el tiempo óptimo para detoxificar a las soluciones cianuradas.

CAPITULO II

MARCO TEORICO

2.1. Antecedentes

2.1.1. *Antecedentes Internacionales*

Juan Alberto Hernández Viveros de la Universidad Autónoma Metropolitana (México) en el resumen de su Tesis respectivo: **Desarrollo del proceso de degradación de cianuro proveniente de la lixiviación de plata a partir de oxidación con Ozono-cloruro de sodio**, afirma lo siguiente:

En el presente trabajo se desarrolló el proceso de degradación de cianuro libre proveniente del proceso de lixiviación de plata en la Planta de la Compañía Minera Real del Monte y Pachuca, mediante el uso de soluciones de ozono-cloruro de sodio a distintas concentraciones, con el fin de garantizar la eliminación completa del cianuro libre, disminuyendo impactos económicos y ambientales respecto a otras alternativas actualmente utilizadas. El ozono, en conjunto con el cloruro de sodio, forman especies intermedias capaces de oxidar al ion cianuro y formar compuestos con baja toxicidad que no reaccionen con el medio ambiente expuesto. La capacidad oxidante del ozono se presenta como una alternativa relevante para la degradación de cianuro; es un compuesto de generación in-situ que no forma sub-productos tóxicos y los resultados obtenidos en este proyecto muestran la posibilidad de emplear soluciones de ozono-cloruros a nivel industrial para degradar el cianuro total. Durante todas las pruebas, se monitoreó el potencial óxido reducción (ORP) y pH para evitar la formación de HCN, producto altamente nocivo para la salud humana y el medio ambiente. (Hernández Viveros, 2019, p. ii)

Patricia Gómez Leiva Junio de la Universidad de Oviedo (España) en el resumen de su Tesis: **Degradación de Cianuros mediante Oxidación Química en Efluentes Industriales**, asevera lo siguiente:

El objetivo de este proyecto es probar a escala de laboratorio, dos soluciones técnicas que se han propuesto en el Departamento de I+D que podrían servir como alternativa a los tratamientos ya existentes para un efluente industrial generado en una de las instalaciones de la empresa ArcelorMittal (Asturias), consiguiéndose una mejora medioambiental. Con los resultados obtenidos en laboratorio, el objetivo es obtener una primera aproximación sobre el posible éxito de la aplicación industrial de ambas técnicas y poder concluir si son técnicamente factibles y económicamente viables, para poder plantearse como alternativa real de tratamiento. Las soluciones técnicas que serán desarrolladas han sido planteadas en base a las mejores técnicas disponibles en el BREF. El primero de los métodos elegidos (oxidación con peróxido de hidrógeno) es una BAT para la industria siderúrgica (Iron and Steel Production, 2011) y el segundo método (oxidación por cloración alcalina) es un método de oxidación para degradar cianuros recogido en la BAT de tratamiento de aguas residuales (Common Waste Water and Waste Gas Treatment/ Management Systems in the Chemical Sector, 2011). (Gómez Leiva, 2012, p. iv)

2.1.2. Antecedentes Nacionales

Haydi Estefany Correa Marín y Pedro Antonio Neyra Medina de la Universidad Privada Antonio Guillermo Urrelo (Perú), en el resumen de su Tesis: **CINÉTICA DE OXIDACIÓN DEL CIANURO LIBRE EN AGUA POR APLICACIÓN DE OZONO**, aseveran lo siguiente:

La finalidad de esta investigación es determinar los parámetros cinéticos de oxidación del cianuro libre en el agua por aplicación del ozono. El ozono tiene una oxidación rápida, una

operación simple y un bajo costo. Al llevar a cabo este proceso se usó una investigación experimental, puesto que se manipuló las variables de estudio para poder controlar el aumento o disminución del cianuro libre. En la preparación de las muestras se usó tres concentraciones diferentes de cianuro libre de 50, 100 y 200 ppm, con concentraciones de pH de 6, 8 y 10, y con cuantificación de cianuro libre en tiempos de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Para la cuantificación del cianuro libre inicial y final se usó el método Titrimétrico 4500-CN- D de los Métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales. Posteriormente, para introducir el ozono en la muestra se utilizó un ozonificador, el cual produce ozono en una cantidad conveniente para la oxidación de la muestra acondicionada (200 mg/h). (Correa Marín & Medina Neyra, 2019, p. iii)

Serquén Esquén, Yajaira de la UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO (Perú), en el resumen de su Tesis: **Influencia del Ozono y Cobre en la degradación del cianuro (CN) de los efluentes mineros**, confirma lo siguiente:

El objetivo de la presente investigación fue determinar la influencia que ejerce el ozono y el cobre en la degradación del cianuro de efluentes mineros. Se tomó muestras del proceso McArthur – Forrest de la Unidad Minera Cerro Lindo-Nexa, localizado en la provincia de Chincha - Ica, y se caracterizó mediante el método de ASTM. Se construyó un reactor tipo tubular de 2,1 litros de capacidad, con conexión de alimentación de ozono en concentraciones de 1,5; 2,0 y 2,5 g; al cual se adiciono 1,9 litros de efluente y Cu^{+2} ($\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como catalizador a 0; 200 y 400 mg/l con tres repeticiones haciendo un total de 27 ensayos, determinándose la cuantificación del CN^- por el método ASTM D2036-91 mediante el fotómetro Hanna C200. Se concluye que la adición de O_3 y Cu^{+2} al efluente, en diferentes concentraciones influyen en la degradación del cianuro, con eficiencias de

83,26 – 98,98%; una dosificación de 2,5 g de O₃ y 400 mg/L Cu⁺² logra una reducción de la concentración de CN⁻ de 235,44 mg/L a 0,17 mg/L de cianuro (CN⁻) considerado óptimo según lo establecido en el D.S. N° 010 -2010 MINAM. (Serquén Esquén, 2020, p. iii)

Celso Nazario Purihuamán Leonardo de la UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO (Perú), en el resumen de su Tesis: **EFFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN DE IONES COBRE EN LA DEGRADACIÓN DEL CIANURO POR OZONIZACIÓN**, confirma lo siguiente:

El objetivo del presente trabajo de investigación fue determinar el efecto del pH y la concentración de iones cobre en la degradación del cianuro por ozonización, empleando el método PAOs – procesos avanzados de oxidación; se construyó un reactor por lotes de 3 litros de capacidad de trabajo, con una altura de 80 cm, abastecido con aire y ozono a través de una compresora y un generador de ozono portátil, ensayándose tres niveles de pH 9,0, 10,5 y 12,0 y tres niveles de concentración de iones de cobre, 0, 160 y 320 ppm. Se utilizó un diseño factorial, lo que resultó en 9 combinaciones de pH- concentración de Cu²⁺, y un total de 27 ensayos. Cada lote duró 20 minutos y se empleó 5 mg de ozono por cada mg de cianuro, por lo que se emplearon, soluciones simuladas de 500 ppm de cianuro total; los contenidos de cianuro después de cada ensayo permitieron calcular, la eficiencia de remoción de cianuro. Como resultados se logró eficiencias de remoción mayores de 99%, pero solo con las combinaciones de pH 10,5 se obtuvo valores de cianuro debajo del límite permisible para aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, según DS N° 004-2017-MINAM. La mejor combinación fue pH 10,5 y 160 ppm de iones Cu²⁺, con el cual se logró una remoción de 99,99% y un nivel de cianuro residual de 0,02 ppm. (Purihuamán L., 2020, p. X)

2.1.3. Antecedentes Locales

María Antonieta Catacora Alfaro y Miluska Triveño Huamanñahui de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (Cusco), en el resumen de su Tesis: **DEGRADACION DEL CIANURO A PARTIR DE LAS SOLUCIONES BARREN DE LA CIANURACION DEL ORO CON PERMANGANATO DE POTASIO**, confirma lo siguiente:

La extracción del oro, a partir de los minerales que lo contienen, en el país, últimamente se ha incrementado a niveles nunca alcanzados. En esta actividad metalúrgica existen productores a nivel de gran, mediana y pequeña empresa; así como productores informales y artesanales. En esta actividad uno de los reactivos, casi universalmente empleados, es el cianuro de sodio, y al proceso que lo utiliza se le conoce como cianuración. Al ser este reactivo una sustancia altamente tóxica y contaminante durante su utilización, así como para su eliminación o disposición como efluentes líquidos, es preciso degradar el contenido de sus componentes tóxicos a niveles medioambientales permisibles de acuerdo a la legislación vigente en el país. En el presente trabajo para la degradación del CN- se ha utilizado el KMnO_4 como agente oxidante, hasta alcanzar niveles permisibles ambientales. La metodología empleada en este trabajo es experimental y para determinar la cuantificación, más óptima, de la dosis se ha desarrollado pruebas experimentales, a nivel de laboratorio, variando las cantidades del KMnO_4 , teniendo como variable independiente el grado de degradación del cianuro y como variables independientes; la concentración de permanganato de potasio, tiempo de degradación y el uso del catalizador ($\text{CUSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). El medio de evaluación, que contiene los elementos tóxicos, es la solución barren de la cianuración de los minerales auríferos de Mollepiña - Provincia Grau -Apurímac. En la determinación del efecto del agente oxidante y para su evaluación se ha tenido que

acondicionar el medio. Para este fin se ha utilizado como sustancia alcalinizante el Ca(OH)_2 que, que es añadido a la solución barren; como catalizador se ha utilizado el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sustancia que también ha sido evaluada en cuanto a sus efectos así como en sus dosificación. Llegando de esta manera a cumplir el objetivo principal que es el de degradar el cianuro, teniendo también como objetivos conocer la concentración de CN^- en la solución barren; evaluar y determinar el pH, concentración de KMnO_4 , concentración del catalizador ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), cinética de degradación y determinar así el modelo matemático adecuado para la degradación. El trabajo concluye, como resultado, con la obtención del modelo matemático para el proceso a partir de las distintas variables consideradas en el diseño experimental desarrollado y llegando a conseguir la degradación del CN^- a un valor de 0.06 mg/l, valor que se encuentra dentro los límites permisibles ambientales (Catacora A. & Triveño H., 2013, p. iv).

Oscar Crisanto Cerf Morales y Akinori Quispe Curi de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (Cusco), en el resumen de su Tesis: **OPTIMIZACION DEL CIRCUITO DE DEGRADACION DE CIANURO DE SODIO CON PEROXIDO DE HIDROGENO-HIPOCLORITO DE SODIO EN LA UNIDAD MINERA EL MISTI GOLD SAC**, confirma los siguiente:

En la Unidad Minera El Misti Gold SAC, se realiza la lixiviación en pilas para la recuperación de oro. De este proceso se tiene soluciones remanentes con contenido de CN^- , el que debe ser tratado para degradar el cianuro hasta límites permisibles medioambientales, y posteriormente ser evacuados como efluentes. Es así que se realiza la degradación de cianuro en el circuito existente en la unidad minera, haciendo uso de peróxido de hidrógeno, como reactivo principal, y sulfato de cobre, como catalizador. El

objetivo principal de este estudio de investigación es la degradación de cianuro hasta límites permisibles medioambientales (entre 1 a 0.2 ppm CN⁻ total) El método volumétrico fue utilizado para la determinación del contenido de CN⁻ presente en la muestra se valora con nitrato de plata (AgNO₃), en presencia de yoduro de potasio (KI) como indicador, para formar el complejo de cianuro soluble (Ag(CN)₂⁻) . En cuanto se halla acomplejado todo el CN⁻ y exista un pequeño exceso de plata (Ag⁺) añadido, este exceso es detectado por el indicador de yoduro de potasio (KI), sensible a la plata y ocasiona un viraje en la solución.

$$\text{AgNO}_3 + 2\text{NaCN} \rightarrow \text{AgNa}(\text{CN})_2 + \text{NaNO}_3$$

Para la determinación de la cantidad adecuada para cada uno de los reactivos se realizó un diseño experimental hexagonal, para lo cual se tomaron muestras de solución cianurada de la poza de solución barren, la cantidad de 5 litros para cada prueba para será analizadas por el método volumétrico, posteriormente se adicionó los reactivos cada uno de acuerdo al arreglo para el diseño hexagonal, se llegó a obtener un modelo matemático codificado, posteriormente, por medio de arreglos matemáticos se determinó las cantidades adecuadas para cada uno de los reactivos, que en este caso para la combinación de hipoclorito de sodio con peróxido de hidrógeno se deben adicionar 3.5 kg H₂O₂/kg CN⁻ con 4.5 kg NaOCl/kg CN⁻. Como resultado final de todo este proceso se obtuvo concentraciones de cianuro por debajo de los permisibles (0.02 ppm de CN⁻) (Crisanto & Akinori, 2009, p. iv).

2.2. Bases Teóricas

2.2.1. Proceso de extracción de oro de la mina Santa Rosa

2.2.1.1. Proceso de heap leaching

En la mina Santa Rosa se realizaba la extracción del oro y plata a través del proceso de Heap Leaching, introduciendo la forma de Carbón en columna (CIC) y como se recuperaba el oro y la plata era cuando el carbón activado pasaba por el proceso de desorción y adsorción.

2.2.1.2. Pilas de lixiviación

El proceso de lixiviación con el cianuro para extracción de minerales, se hizo muy importante por varios factores que tiene, y en la mina Santa Rosa no es de extrañar. Los minerales que se trataba eran ripios que se tenía que tratar en una segunda lixiviación, que podemos decir, como recuperación en método de lixiviación en pilas que venían de la respectiva cianuración.

La ventaja que tiene la lixiviación en pilas; es que, se puede extraer el oro de una manera aprovechable de una mena de baja ley. Antes de empezar con la lixiviación en pilas, el mineral triturado (la mena) se amontona sobre una manta impermeable a una altura de 10-20m.

Luego la solución del cianuro diluido se suministra en las pilas, y esta penetra dentro de los minerales para diluir el oro que está ahí. Teniendo la solución, esta se traslada a un estanque, donde esa solución cianurada esta con una cantidad de oro aprovechable, para luego bombearlo por las columnas y recuperar el oro.

Es muy rentable la lixiviación en pilas y tiene algunas ventajas más:

- No hay trituración solo se aplasta; por ende, se ahorra los costos en trituración.
- Se puede reciclar las soluciones cianuradas a través de las pilas, por lo cual es muy poco el cianuro en la operación.
- Si la mena tiene baja ley y es arcilloso, este proceso es adecuado y rentable.

Figura 1

Pilas de lixiviación



Nota: Adaptado de Tiempo Minero [Fotografía]. Metalurgia, 2021, CMP

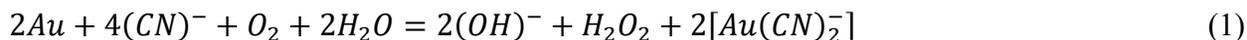
2.2.2. Lixiviación del oro

2.2.2.1. Proceso de lixiviación

La lixiviación es una técnica por medio del cual un disolvente líquido entra en contacto directo con un medio sólido encontrándose molido o pulverizado; el líquido disolvente produce una disolución de uno o más componentes que está compuesto el sólido.

El proceso de lixiviación es de carácter hidrometalúrgico que consiste en obtener un elemento valioso de minerales oxidados. Para la extracción del oro existen varios medios de lixiviación tanto ya sea para el medio alcalino, neutro o ácido. Se suele utilizar de modo general soluciones cianuradas alcalinas por su poder disolvente del oro a costos bajísimos.

La reacción general en la solución cianurada aireada alcalina se da mediante la siguiente reacción química.



2.2.2.2. Métodos de lixiviación

Los métodos más comunes y determinantes en los procesos de lixiviación son:

A. Lixiviación estática o por percolación

La característica especial de esta lixiviación, es que no existe movimientos relativos entre la disolución de la lixiviación y los sólidos. En este proceso la disolución traspasa al sólido que permanece estático en otras palabras la disolución percola al sólido.

La lixiviación estática es desarrollada en los siguientes tipos de modalidades según el nivel comercial, las cuales son: “Lixiviación in situ, Dump leaching o Lixiviación en botaderos, Heap leaching o Lixiviación en pilas y el tipo Vat leaching o Lixiviación en bateas inundadas” (SME et al., 1977).

B. Lixiviación dinámica o con agitación

Este tipo de lixiviación se caracteriza por tener un movimiento relativo durante el proceso. En esta técnica se debe de tener en consideración los tamaños de las partículas; los tamaños deben de ser pequeños para facilitar las suspensiones de las pulpas en los tanques de agitación.

El tipo de lixiviación dinámica más importante es, La **lixiviación de pulpas con agitación**, este método suele utilizarse industrialmente para lixiviar minerales de uranio, cobre y oro.

C. Lixiviación a presión

Este tipo de lixiviación se efectúa con una presión superior a la atmosférica en lo cual el sistema acuoso opera con temperaturas mayores a su punto de ebullición de la solución. Esta técnica de lixiviación usa concentraciones elevadas de las sustancias gaseosa como es el O_2 , H_2 , etc.

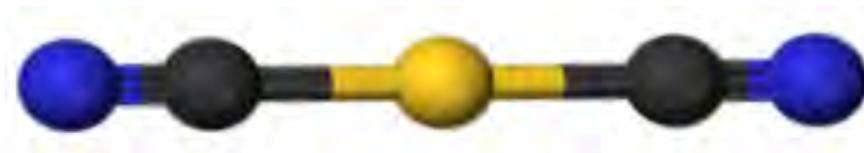
2.2.3. Proceso de cianuración del oro

2.2.3.1. Cianuración

La cianuración, es un proceso o técnica metalúrgica que se utiliza para la extracción del aurífera de minerales de baja ley, la cianuración es un proceso electroquímico en el cual el oxígeno se encarga de recoger electrones del oro en la zona catódica, estos cationes de oro durante el proceso reaccionan con el cianuro alrededor de la zona anódica para conformar aniones metálicos dicianoaurato de sodio sustancias solubles en agua a esta técnica se denomina lixiviación, técnica utilizada masivamente para extraer el oro.

Figura 2

Representación gráfica del anión complejo aurocianida o dicianoaurato (I), $[Au(CN)_2]$ en forma de "bolas y palos"



Fuente: Cáceres, 1993

El cianuro es un grupo de compuestos o mezclas químicas que contienen nitrógeno y carbono. Estos compuestos de cianuro tienen compuestos químicos antropogénicos que suelen encontrarse en la naturaleza o que fueron producidas por el ser humano. En la actualidad hay más de 2000 fuentes naturales de cianuro como por ejemplo tenemos de las siguientes especies algas, hongos, insectos, bacterias, artrópodos y plantas superiores.

Para recuperar del oro se usa cianuro, debido a que el cianuro es una de las pocas sustancias que logra disolver el oro en el agua. Esta sustancia en el mercado se encuentra a precios bajos. Por razones económicas y técnicas este compuesto es el más usado en el proceso de recuperación del

oro desde el año 1887 hasta la actualidad mediante formas más seguras cuidando el medio ambiente.

A. Tipos de cianuración (aplicación)

- Cianuración tipo “dump leaching”
- Cianuración tipo “heap leaching”
- Cianuración tipo “Vat leaching”
- Cianuración por agitación

B. Cinética de la cianuración

Para Cáceres (1999), “la velocidad en todo el proceso de cianuración es afectado o modificado mediante los siguientes factores o variables:” (p. 43).

- La concentración del cianuro: La concentración de cianuro es importante para la disolución del oro por tonelada de mineral.
- La temperatura.
- El pH: Este parámetro suele variar de 9,5 a 10,5.
- Metales en mineral: Los metales que se disuelven por medio del cianuro son el mercurio, oro, plata, cobre entre otros.
- El área superficial
- La agitación
- La cantidad de oxígeno disuelto

2.2.3.2. Cianuro de sodio

De acuerdo con (Álvarez Garcia, 2007), “El cianuro es una sustancia química que contienen carbono y nitrógeno. Su fórmula química es CN y es muy tóxico para los seres vivos. En la naturaleza se encuentra como cianuro de hidrógeno y de esa base se fabrica el cianuro de

potasio y cianuro de sodio, compuestos muy usados en la industria y minería. El cianuro puede ser un gas incoloro como el cianuro de hidrógeno (HCN), o el cloruro de cianógeno ($CICN$), o estar en forma de cristales como el cianuro de sodio ($NaCN$) o el cianuro de potasio (KCN)” (p. 32).

Algo que es muy importante saber sobre el cianuro es que es; uno de los escasos reactivos químicos que pueden disolver el oro en agua. Este es un químico industrial común y fácilmente disponible a un costo notablemente bajo. Por razones económicas y técnicas, el cianuro es el producto químico elegido para recuperar el oro de los minerales.

El cianuro se ha utilizado en la minería de metales desde 1887 y ahora se utiliza y elimina de forma segura en el recobro (recuperación) del oro a nivel mundial. Las operaciones de extracción del oro emplean soluciones altamente diluidas de cianuro de sodio, que van desde solo 0.01% a 0.05% de cianuro (100 a 500 ppm).

A. Características

El **CIANURO SODICO** o cianuro de sodio ($NaCN$), es un polvo blanco conocido como sal del sodio de ácido cianhídrico derivado del HCN (ácido cianhídrico) y es sumamente tóxico. Si hablamos de cianuro de sodio, tenemos que decir que su olor es parecido de una almendra amargada, resaltando que no todos pueden oler de la misma forma por sus rasgos genéticos.

Es un compuesto acromático y solido que reacciona muy fácil cuando está en el agua y oxido de carbono y para luego dar carbonato sódico (Na_2CO_3) y cianuro de hidrogeno (HCN).

- Nombre químico: Cianuro sódico o Cianuro de sodio.
- Fórmula: $NaCN$.
- Sinónimos: Prusiato de soda ($NaCN$), sal sódica del ácido cianhídrico, cianuro blanco.
- Compuestos relacionados: Cianuro de hidrógeno (HCN).

B. Utilidades o aplicaciones

El cianuro sódico se emplea en las industrias metalúrgicas y en la minería:

- El Cianuro disuelve el oro y la plata que se ubica o está en la naturaleza y más metales que existen.
- Se emplea en el recubrimiento de cobre latón, zinc, y cadmio.
- En los baños de limpieza de los metales.
- Para endurecer los metales.

C. Reactividad y estabilidad

- **Descomposición:** Es posible que forme óxidos de nitrógeno como NO y gases tóxicos como HCN.
- **Incompatibilidad:** El Cianuro de Sodio NaCN, es muy corrosivo a la mayoría de los metales, y las reacciones químicas es violenta con agentes oxidantes que desprenderán gases tóxicos. Reacciona cuando empieza en contacto con bases fuertes o ácidos fuertes.
- **Estabilidad:** Es estable cuando las condiciones son normales

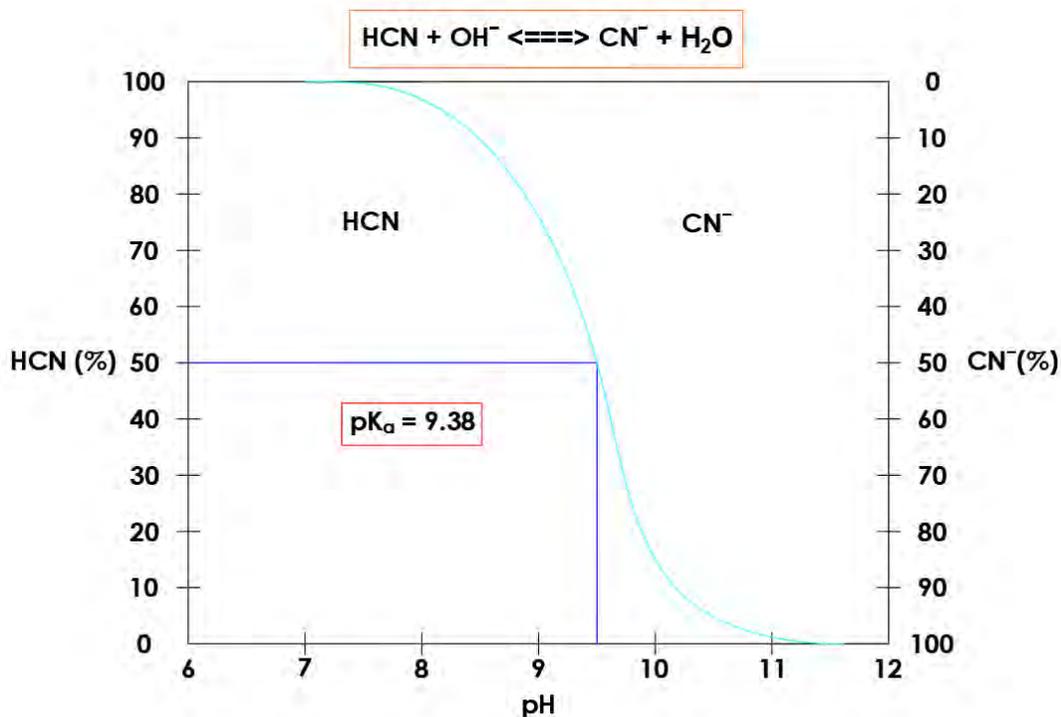
2.2.3.3. Clasificación del cianuro

Cianuro libre: Los cianuros libres son compuesto de carbón (C) y nitrógeno (N), expresado como (CN⁻) en su forma simple, libres a través de disolución acuosa por la disociación (o ionización) y disolución comenzando en “compuestos cianurados complejos o simples. Por consiguiente, el término cianuro libre se limita a dos especies, el ion cianuro (CN⁻) y el ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno (HCN)” (Carranza & Zambrano, 2014).



Figura 3

Equilibrio de CN^- / HCN con el pH



Nota: adaptado de <https://docplayer.es/94552889-Manejo-responsable-del-cianuro.html>

“Cianuro disociable con ácido débil: Wad CN: Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4.5” (Martínez-Martínez et al., 2016)

Cianuro total: Son soluciones acuosas cianuradas, el término es muy utilizado en la actividad analítica. El cianuro total (CN) está conformado por cianuro libre, cianuros simples y los cianuros complejos; se conoce como cianuro total, a los compuestos de cianuro presentes en una solución acuosa (soluto y solvente). Generalmente, se conoce como “cianuro total real” de una solución puede o no coincidir con el “cianuro total”. En general, la solución depende de la cuantificación del cianuro total por el método analítico utilizado para esta solución.

Tabla 1*Especies de cianuro*

Especies	Símbolo	Definiciones		
Cianuro Libre	CN^- HCN	Cianuro Libre CN_F	Cianuro débilmente disociable en ácido CN_{WAD}	Cianuro total CN_T
Cianuro Zinc	$Zn(CN)_4^{2-}$			
Cianuro Cobre	$Cu(CN)_2^-$ $Cu(CN)_3^{2-}$ $Cu(CN)_4^{3-}$			
Cianuro Níquel	$Ni(CN)_4^{2-}$			
Cianuro Hierro	$Fe(CN)_6^{4-}$			
Cianuro Oro	$Au(CN)_2^{4-}$			

Nota: adaptado de <https://docplayer.es/94552889-Manejo-responsable-del-cianuro.html>

Según estudios medioambientales, el cianuro y los demás solutos en modo solución tienen las concentraciones que mayormente se presentan en terminación de masa por unidad de volumen o, a veces, como parte adimensionales por millón (ppm). Cuando se tiene una concentración en miligramos por litro (mg/L) esta unidad de concentración es igual también a gramos por metro cubico (gr/m^3), y estas dos concentraciones son iguales en la unidad de ppm (porque la densidad de las soluciones suele estar muy aproximado a 1 kilogramo por litro [kg/litro]).

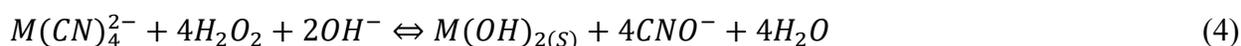
2.2.4. Oxidación química para tratamiento de cianuro

La reacción de oxidación química del (CN) por el ozono (O_3) se puede efectuar por el proceso de tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), por oxidación por cloración alcalina y

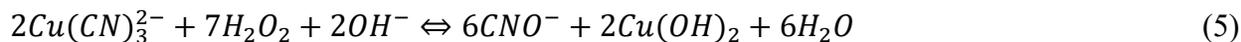
por el proceso con SO_2 /Aire (aplicados en empresa mineras auríferas). Asimismo, se han originado métodos recientes para el tratamiento del cianuro CN, que usan otras sustancias oxidantes.

2.2.4.1. Método con peróxido de hidrogeno

El agua oxigenada, dioxigen, o peróxido de hidrógeno (H_2O_2), es un oxidante no contaminante a la vez potente y se ha utilizado por muchos años hasta la actualidad, y que ha sido utilizado y sigue actualmente en diversas instalaciones metalúrgica en todos los continentes (la mayor utilización es en los residuos de los tratamientos de efluentes cianuradas). Las reacciones que corresponden son las siguientes:



Cabe mencionar que el Cu y Zn que son complejos cianurados de metales; son oxidados, que precipitan espontáneamente a los hidróxidos dentro del rango de pH 9:

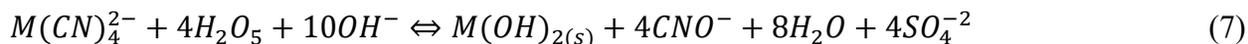
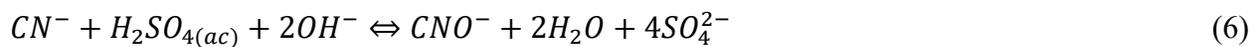


“Todo el proceso se realiza en los tanques abiertos. Aun cuando las reacciones químicas sean homogéneas (la cinética de la reacción no es afectada durante la agitación), la agitación de la solución es necesaria para llevar a cabo una mezcla excelente del efluente con el oxidante” como indica (Carranza & Zambrano, 2014), y por ende omitir que los precipitados se aglomeren en tanques los de reacción. Se necesita 1.3 gr de peróxido de hidrogeno por un gramo de cianuro oxidado, pese a que los requerimientos es 2.8 gr de H_2O_2 por cada gramo de Cianuro oxidado.

2.2.4.2. Método con ácido de caro (H_2SO_5)

“El ácido de caro (H_2SO_5) es un oxidante líquido, obtenido por la mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) mínimo del 95 % con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) con una concentración aproximada del 50-60 %. Esta reacción química es momentáneo y demasiado exotérmica para conseguir una

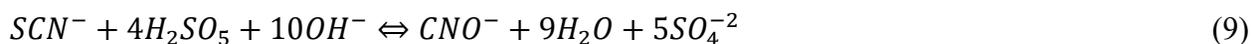
solución caliente (110-120 °C) a la salida del reactor, siendo ácido, requiere la utilidad de los siguientes compuestos base como el NaOH o $Ca(OH)_2$ (hidróxido de sodio y calcio), que tiene que ser agregada al efluente al mismo tiempo” (Vargas O., 2016), con el objetivo de mantener constante durante el proceso un pH de (9 - 9,5). Presentamos la oxidación del cianuro: “



Relacionando con otros compuestos oxidantes (entre ellos el peróxido de hidrogeno), “el ácido de caro tiene una alta velocidad de oxidación, no es necesario la adicción de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en lodos” de acuerdo con (Pérez F., 2007)



El ácido de caro, al contrario que peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es capaz de oxidar al sulfocianato $[SCN]^-$ según la reacción.



Esto hace particularmente la ventaja “muy importante para el reciclado de efluentes tratados que van a retornar a lechos biológicos para el nuevo tratamiento de menas de matriz sulfúrica. También mejora la precipitación de los metales pesados al eliminar los complejos de SCN^- ” como afirma (Pérez F., 2007)

2.2.4.3. Método con UV- H_2O_2 fotoactivo

En el siglo XXI, se ha tomado mayor importancia en la expresión técnica al uso del peróxido de hidrogeno (H_2O_2) fotoactivado, para tratar esos efluentes industriales, más que todo “para la detoxificación directa de cianuros y disolventes orgánicos. La transmisión de soluciones de H_2O_2 con la luz ultravioleta con una frecuencias del rango de 254 nm origina la fractura de la molécula produciendo radicales libres OH: ”expresa por (Pérez F., 2007)



La vida de estos radicales es corta, poseen un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2,8v$) y son muy reactivos. Además, “disponen de una movilidad alta en medio acuoso (similar a la de los iones H^+ y OH^-), reaccionando con los cianuros conforme a la ecuación:” (Serquén Esquén, 2020b)



Pueden lograr oxidar todos los compuestos de cianuro, integrados los compuestos de Fe.

Pese a que el proceso está en sus comienzos, por las ventajas que tiene el proceso le dan un potencial elevado. A pesar de ser un proceso lento es muy efectivo, limpio y tan sólo necesita suministrar H_2O_2 . Una de las grandes desventajas, como dijo (Pérez F., 2007), “radica en el hecho de que al momento de requerir el uso de fotoactivadores, disminuye su empleo a soluciones claras, a causa de la presencia de partículas en suspensión podría provocar la absorción de la radiación y, por ende, el decrecimiento de la intensidad”.

2.2.4.4. Tratamiento con ozono (O_3)

El ozono (O_3), es una nueva forma y de mayor posibilidad para el tratamiento de los efluentes cianuradas. Las ventajas más importantes arraigan por la velocidad en el proceso que logra una completa detoxificación de cianuros, tiocianatos y cianatos. También podemos mencionar que se requiere mantenimiento bajo, presencia de transporte nulo, requiere también el almacenamiento adecuado de reactivos químicos, y un nivel bajo de la producción de residuos químicos tóxicos.

También es una afirmación de (Pérez F., 2007) ”Para este caso, el reactivo a utilizar es una mezcla de ozono y oxígeno (con un 3% en volumen) que es capaz de ocasionar condiciones oxidantes fuertes cuando es suministrado en forma de burbujas en soluciones acuosas”. En los

últimos años el uso de este método fue aumentando y eso conllevó a que el costo de este método vaya decreciendo de una manera continuo.

Para que la transferencia de masa sea apropiada para luego ser tratada, es necesario que sea muy eficiente el contacto, a causa de la solubilidad baja del ozono en H₂O y la baja concentración de ozono que normalmente dispone. Es muy importante el estudio del efecto de la temperatura, pH, velocidad de agitación y coeficientes de transferencia y. “Una revisión del concepto sobre ozonización de soluciones acuosas de cianuro muestra que, la oxidación de 1 mol de cianuro es muy veloz y consume 1 mol de O₃ y produce 1 mol de cianato” expresada por (Pérez F., 2007).



“La primera reacción, denominada **ozonación simple**, libera oxígeno molecular que puede proseguir el proceso de oxidación del cianuro. La segunda, denominada **ozonación catalítica**, es de alta eficiencia oxidante. Posteriormente el cianato es oxidado lentamente según la reacción” (Serquén Esquén, 2020b).



También, afirmó (Pérez F., 2007) “La cantidad literaria de O₃ para una completa oxidación del cianuro es de 1.85 gr de Ozono por gramo de CN⁻. Los valores actuales están en el rango de 3-6 gr de Ozono por gramo de CN⁻” Borgoña. El pH se debe mantener en todo el proceso con un control riguroso, ya que el ozono puede ser descompuesta por los iones hidronio, por lo que a pH con valor mayores a 11 puede ser menos efectiva la oxidación.

Antes que ocurra el momento de la oxidación, se tiene que hacer la transmisión del O₃ gaseoso a la solución. La propensión actual de esta indagación se orienta a la agregación de la

oxidación con O_3 y la fotólisis asistida. Las reacciones a causa de la formación de grupos OH^- (hidróxidos) y para luego reaccionar con el ion cianuro, las reacciones quedan así:



2.2.5. Ozono

“El ozono (O_3), es una molécula alotrópica, que está compuestas por 3 átomos de oxígeno (O_2), formada al disociarse los 2 átomos que componen el gas de oxígeno. Los átomos de oxígeno liberados se unen a otra molécula de oxígeno, formando moléculas de Ozono (O_3)” (González, 2007)

2.2.5.1. Principales características y usos del O_3

- Es un gas de color azulino, usado en la reacción de oxidación química, un poco tóxico y tiene un olor picante
- Un constituyente necesario en el smog - fotoquímico
- Inmensamente reactivo, por tal razón sólo se genera cuando se necesita
- Es un agente oxidante bastante eficiente, para que el mercurio se oxide. Y se tiene la reacción para distinguir el ozono:



- Uno de los usos es como sustituyente del Cl (g), en el tratamiento y para purificar el agua, visto que el ozono (O_3) no puede reaccionar con hidrocarburos para dar compuestos clorados como el cloroformo ($CHCl_3$), puede llegar a ser cancerígeno.
- En el agua de consumo omite el típico sabor del Cl_2 y el olor desagradable.
- Se utiliza como preservante.

2.2.5.2. Propiedades físicas y químicas del ozono

Respecto a las propiedades físicas y químicas del ozono Carranza y Zambrano, manifiestan lo siguiente:

Por su propiedad química, es bastante activo; a la vez un oxidante altamente fuerte por lo que algunos lo usan como germicida (elimina organismos infecciosos); disuelto, es para esterilizar el agua, purificar el aire y llevar a cabo las reacciones de oxidación en la química orgánica. Se deshace rápidamente en oxígeno (O_2) a temperaturas mayores a 100°C y a temperatura ambiente cuando hay presencia de catalizadores como el dióxido de manganeso (MnO_2). Se aprecia que hay 12 ppm de O_3 en la atmósfera (capa de ozono entre 20 a 40 km del suelo) y eso indica que se tiene que evitar aniquilar con productos químicos que lo desenvuelve. (Carranza & Zambrano, 2014, p.40).

El O_3 es muy fuerte como oxidante que ocupa el lugar secundario en el dominio de oxidación, después del flúor (F). Se descompone en oxígeno porque su característica es inestable, por lo que el proceso depende de la concentración del gas y la temperatura. Pese a que, las formas en que se utiliza el ozono a nivel industrial no contribuyen a una descomposición importante de una supuesta pérdida o mengua en el rendimiento de la operación.

Asimismo, usualmente cualquier reacción con el ozono es tan rápida que no permiten que ocurra descomposición importante o a causa de que fluye al reactor conforme este se genera. “Además, además hay un factor que permite que el ozono este estable, es un pH elevado, una condición que se emplea a la mayoría de las reacciones de oxidación en las que influye el O_3 ” (Carranza & Zambrano, 2014, p. 24)

“Uno de las más importantes propiedades físicas del O_3 es la solubilidad que tiene, y es la que facilita la reacción con cianuro en una solución, la solubilidad disminuye cuando la

temperatura del agua incrementa y cuando se aumenta el pH” de acuerdo a (Carranza & Zambrano, 2014, p. 42); en la tabla 2 se puede verificar a diferentes temperaturas las referencias de la solubilidad.

Tabla 2

Solubilidad con el agua el ozono a diferentes temperaturas con una presión atmosférica

Solubilidad 100% O ₃ g/l	1.09	0.78	0.57	0.40	0.27	0.19	0.14
Temperatura °C	0	10	20	30	40	50	60

Nota: A mayor temperatura la solubilidad del ozono en el agua es baja. Datos sacados de Enciclopedia Tecnológica Química, Kirk Othmer, 4ta edición.

2.2.5.3. Toxicidad en la salud y el medio ambiente

Respecto a la toxicidad, La **Empresa Mi Sanitas**, indica lo siguiente:

Es normal que uno piense del ozono que es de mucho beneficio para el hombre, puesto que así ocurre con la capa de este gas que envuelve el planeta Tierra y que la protege de las radiaciones que vienen del espacio exterior. Sin embargo, si el ozono esta debajo de la capa o se acumula y si más aún está muy cerca al suelo, entonces lo tomamos como un contaminante, aparte de que daña la salud, es capaz de producir la corrosión en todo tipo de viviendas y en todas las rocas. El calor y la contaminación producida por las industrias y los tráfico son los factores más importantes que hacen que se aumente la formación del ozono en el que uno respira. Se puede comprobar como en verano, más que todo en las ciudades contaminadas y en aquellos lugares donde hace mucho calor y poco viento, el ozono puede alcanzar mayores porcentajes muy peligrosas para la salud humana. (Sanitas, 2019, p.1)

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha implantado que cuando la concentración de ozono en el aire que uno respira es mayor a los $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y ésta puede continuar durante más de ocho horas, existe un riesgo alto para la salud: disminuye considerablemente la función pulmonar, despabila las vías respiratorias y agrava el asma, además de ayudar las infecciones respiratorias. Los efectos en la salud van depender del grado de exposición al **ozono** (cantidad y tiempo). (Sanitas, 2019, p.1)

- Envejecimiento anticipado de los pulmones.
- Daño de la función pulmonar.
- Picazón de los ojos, la nariz y la garganta.
- Tos con próximo a gripe.
- Empiezas con ataques de asma.
- Inicia dolor de cabeza.
- El sistema inmunológico empieza a alterarse.

Es por eso que, en verano; particularmente en aquellas ciudades en los que hay un alto índice de contaminación ambiental, hace sol, mucho calor y sin viento debemos estar atentos a las concentraciones de ozono en el aire y empezar a tomar ciertas medidas cuando se superan los $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los lugares de riesgo y los $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los demás; por ello tenemos que tener en cuenta que en los interiores de una casa la concentración de ozono podría ser del 50% de la que hay en el exterior. También que se esparce con el viento y que los niveles más altos en todo el día se alcanzan regularmente por la tarde y se reducen al ponerse el sol. (Sanitas, 2019, p.9)

“El ozono (O_3) que está más cerca de la superficie terrestre, que habitualmente se conoce también como ozono superficial, se desarrolla por la reacción fotoquímica con diferentes

compuestos, denominados precursores, en presencia de la luz solar, en altas temperaturas y cuando baja la velocidad del viento. Su concentración, por ende, suele ser más alta durante los días de verano y en condiciones secas con la compañía de altas presiones. Las sustancias importantes que dan inicio a esta reacción en cadena son: Los Óxidos de nitrógeno (NO_x), dentro de este nombre genérico está el dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxido nítrico (NO); los compuestos orgánicos volátiles (COVs); el Monóxido de carbono (CO) y el Metano (CH₄)” tal como indicó (Envira, 2020)

Con un especial acontecimiento de los dos primeros elementos. El procedimiento básico de formación en el caso de los NO_x, dando un ejemplo, sería:



Los compuestos mencionados se originan tanto natural como antropogénicamente, pero es la actividad humana que genera estas emisiones (una muestra es la quema de combustibles fósiles) las que contribuyen para que no haya un equilibrio atmosférico.

Envira, también afirma:

El ozono afecta de una manera negativa a los ecosistemas, y los que tienen mayor impacto con los efectos del ozono es la vegetación. Teniendo en cuenta y según el Departamento de Agricultura de Estados Unidos, “el O₃ troposférico es más dañino para las plantas que la combinación del resto de contaminantes, ya que se introduce en las hojas a través de las estomas y causa clorosis, que es el amarillamiento del tejido foliar ocasionado por la falta de clorofila y necrosis. Así, estos efectos se dejan notar en cultivos y bosques, por ejemplo,

presentando un menor crecimiento como consecuencia de la reducción en la fotosíntesis, además de otra serie de daños que se recogen en la tabla 3, indicada por: (envira, 2020, p.1)

Tabla 3

Otros efectos que asocian al O_3

VARIABLES	EFEECTO DEL O_3
Daños visibles	↑
Fotosíntesis	↓
Conductancia estomática	↓
Respiración	↑
Biomasa arbórea	↓
Rendimiento de los cultivos	↓
Crecimiento de las raíces	↓
descomposición	↓
Captación de nitrógeno	↓

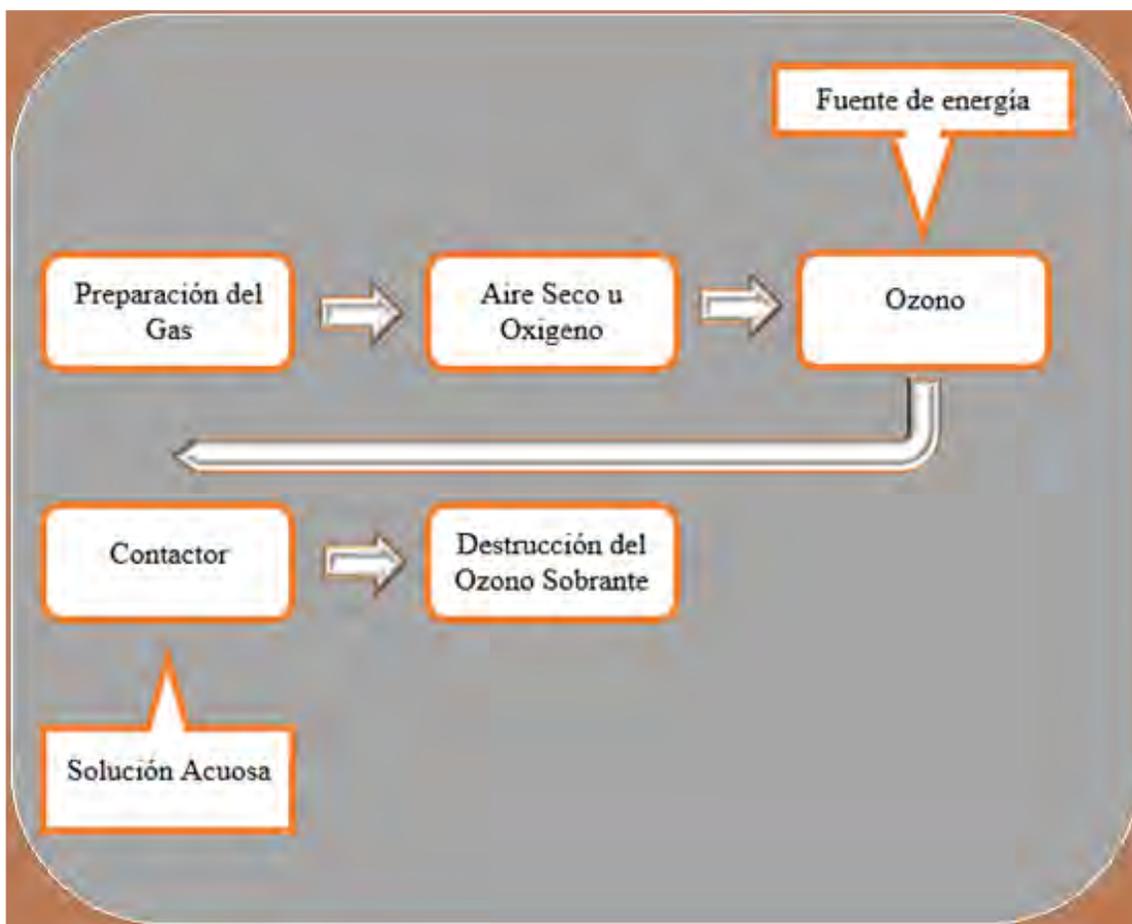
Fuente: <https://enviraiot.es/que-es-la-contaminacion-por-ozono/>

2.2.5.4. Como se genera el ozono O_3

Los métodos de ozonización poseen cinco elementos básicos, y son los siguientes: la unidad de secado de gas (también puede ser oxígeno puro o aire), el generador de ozono, fuente de energía eléctrica, contactor y la unidad de eliminación del gas sobrante (ver Figura 4)

Figura 4

Esquema básico del proceso de ozonización



Nota: Para la ozonización hay una mezcla de gases, el oxígeno externo es transformado dentro del equipo para luego obtener el ozono.

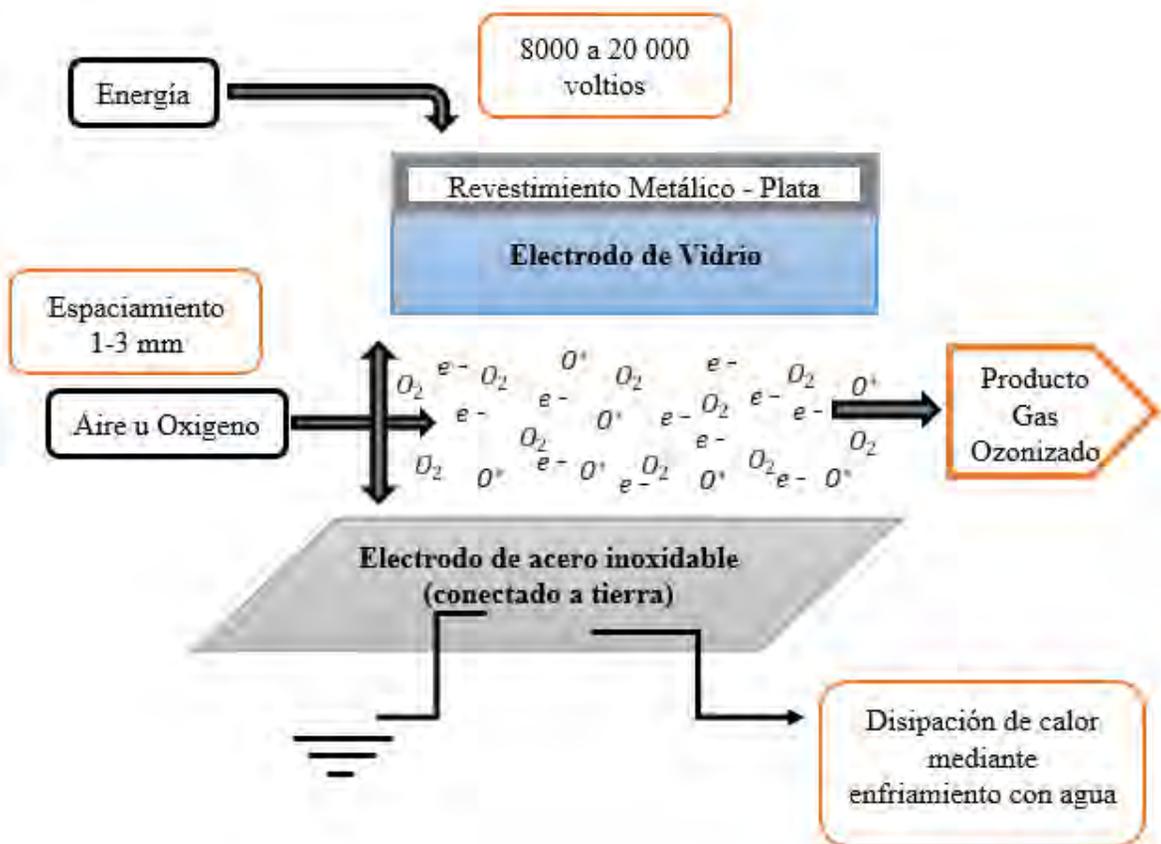
El dispositivo que se encarga de la preparación del gas como afirma Hernández: “tiene como propósito enfriar y secar el gas que contiene oxígeno O_2 , al usar aire se debe secar hasta un punto de condensación con el propósito de mejorar el rendimiento del ozono (O_3) y disminuir la formación de NO_x , (óxidos de nitrógeno) omitiendo la acelerada corrosión de los electrodos.

Se puede utilizar también desecantes químicos en vez de refrigeración.” (Hernández Viveros, 2019, p.23). Preparación del Gas Aire Seco u Oxígeno Ozono Contactor Destrucción del Ozono Sobrante 16 Los sistemas generadores de ozono para el tratamiento de efluentes son in-situ

y la mayoría lo hacen por medio de una descarga de corona producida por dos dieléctricos, a través de las cuales circula oxígeno seco (Figura 5).

Figura 5

Generador dieléctrico de Ozono



Nota: Formación del ozono dentro del equipo.

En relación a los generadores comerciales de ozono (O_3) Hernández indica que los generadores:

Tienen forma de tubo, placa de Otto y placa de Lowther. El modelo de placa de Otto, trabaja a presión atmosférica o negativa y la ventaja que tiene es que puede funcionar hasta puntos de condensación de $-30^\circ C$ sin sufrir daños perjudiciales, pero el uso está disminuyendo porque es el menos eficaz. El diseño de placa de Lowther se enfría con aire,

puede usar aire oxígeno puro o aire atmosférico, se necesita menos energía a diferencia de los otros dos. El tipo de tubo horizontal, un diseño enfriado por agua, se emplea más en las plantas de tratamiento de agua y en grandes industrias, pero se han realizado varios tipos más diminutos para plantas de tratamiento de menor capacidad. Para estos sistemas el suministro de energía, se emplean las fuentes de energía eléctrica de baja frecuencia (50 a 60 Hz) y alta tensión (> 20.000 voltios) que son las más comunes. Los sistemas de ozonización emplean contactores para transferir el ozono generado en la fase gaseosa al agua o solución que va ser tratada. Las aplicaciones se pueden categorizar como las reacciones rápidas: inactivación de microorganismos, oxidación de hierro, Mg y sulfuros, y mejoramiento de la floculación; reacciones lentas: la oxidación de sustancias más recalcitrantes, plaguicidas, sustancias orgánicas volátiles y otras sustancias orgánicas complejas que por razones cinéticas necesitan tiempos más largos de reacción. A pesar de una posible recirculación de la fase gas, generalmente quedará ozono (sobrante), que debe ser destruido o diluido lo suficiente para evitar accidentes (Intoxicaciones, envenenamientos o hipoxia). (Hernández Viveros, 2019, p.32)

Como menciona (CIDBIMENA Stamariz, 2003), “indican que existen tres métodos para destruir el ozono sobrante: 1) descomposición térmica mediante la elevación de la temperatura a más de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) 17 descomposición catalítica por pasaje a través de metales u óxidos de metal, y 3) descomposición fotoquímica” (p. 12).

2.2.6. Cinética de reacción y velocidad de reacción

2.2.6.1. Cinética de una reacción química

Estudia la velocidad de una reacción química para determinar los factores que la influyen. Estos factores incluyen la concentración de los reactivos, la temperatura del proceso y la condición

física de los reactivos. Además, la cinética química se utiliza para analizar el mecanismo de reacción, que es cómo las moléculas de reactivo producen los resultados esperados.

El análisis cinético se usa, por ejemplo, para determinar la cantidad de energía involucrada en romper o formar enlaces dentro de una molécula. Transfiere masa y energía. Y lo más importante, es una herramienta que se utiliza para diseñar reactores en plantas de tratamiento de aguas residuales.

2.2.6.2. La velocidad de una reacción química

La velocidad de reacción se define como la velocidad a la que los productos de reacción desaparecen o se forman y se conoce como uno de los componentes de la ecuación en función del tiempo de reacción. La ecuación de velocidad debe incluir el volumen del líquido, la masa del sólido de los reactivos, la zona de transferencia de masa y el volumen del recipiente de reacción.

$$Velocidad = \frac{\text{moles o gramos de la sustancia consumida}}{\text{tiempo}} \quad (21)$$

$$Velocidad = \frac{\text{moles o gramos de la sustancia formada}}{\text{tiempo}} \quad (22)$$

2.2.6.3. Clasificación de reacciones químicas

Las reacciones se pueden clasificar de diversas formas, teniendo en cuenta algunas propiedades específicas de sí mismas o de los reactivos. Desde un punto de vista cinético, se clasifican en sistemas homogéneos y heterogéneos.

A. Reacción heterogénea

En estas reacciones, hay al menos dos pasos distintos involucrados en la reacción. “Las reacciones en sistemas heterogéneos son más difíciles de estudiar. Debían tener en cuenta el transporte de masa, los modos de contacto entre las fases y la complejidad del patrón de movimiento. La reacción entre el ozono y el cianuro en la solución es completamente heterogénea” averiguada por (Carranza & Zambrano, 2014)

Sin embargo, debido a que el ozono es soluble en agua, la reacción tiene lugar en todo el cuerpo del líquido, por lo que la reacción es rápida, fundamental y constante, similar a la presión de un gas o líquido, y porque se considera uniforme. Por lo tanto, este tipo de sistema atrae la mayor atención a la redacción del trabajo o tratado.

B. Reacciones homogéneas

Se trata de sustancias que se encuentran en la misma fase, tanto si los reactivos y productos resultantes son líquidos, sólidos o gases; indicada por Carranza, “Para una reacción homogénea, la velocidad de reacción del componente A (r_A) se obtiene en función de la concentración de reactivo / producto, presión y temperatura” (Carranza & Zambrano, 2014).

$$r_A = f(\text{temperatura, composición, presión}) \quad (23)$$

“Por lo general, la presión constante reacciona de manera uniforme o cambia poco, por lo que el cambio es insignificante. La velocidad de reacción de un sistema homogéneo depende de la concentración y la temperatura. El grado de dependencia ha sido verificado cinéticamente” (Carranza & Zambrano, 2014)

$$r_A = f(\text{Temperatura, composición}) \quad (24)$$

$$r_A = f_T; (\text{Temperatura}) (f_C \text{ composición}) \quad (25)$$

Factor que depende de temperatura, f_T (Temperatura), y esta (k) se entiende como la constante de reacción o coeficiente cinético, la k se reemplaza en la ecuación 25 y da:

$$r_A = k; (f_C \text{ composición}) \quad (26)$$

Por añadidura, se admite que en estas reacciones se tiene el volumen constante; de modo que, de cualquier componente, su velocidad de reacción se concreta así:

$$r_A = (1/V)(dN_A/dt): \text{ por reacción} \quad (27)$$

En el que: $V =$ es la unidad de volumen

N_A = estas aparecen en la reacción y son los moles de A

Se tiene la velocidad en forma negativa cuando las velocidades de una reacción se tornan a transformarse de un reactivo a un producto.

$$-r_A = (1/V)(dC_A/dt): \text{ por su reacción} \quad (28)$$

2.2.6.4. Cinética y termodinámica de la detoxificación del cianuro

Detoxificar o eliminar aquello que es tóxico dentro de un efluente, en este caso el cianuro; tiene muchas variables que afectan dentro de ello, dentro de la detoxificación (cianuro-ozono) ocurren muchas reacciones, mediante la cual el cianuro es eliminado en el proceso.

A. Cinética de la detoxificación

Dentro de la detoxificación del cianuro, la cinética se encarga del estudio de la rapidez o velocidad de reacción entre el cianuro y el ozono, que también es uno de los variables de estudio para este trabajo (la determinación de la cinética), se hace para la verificación de la cantidad reaccionada en un cierto tiempo y con la efectividad que hace en la desaparición o disminución de los reactivos para luego dar productos.

Cabe resaltar que, la cinética química en estos últimos años es mucho más empírico y a la vez experimental, a pesar de que existe mucha información sobre la química cuántica; no es suficiente para poder calcular o predecir en una reacción con la velocidad que este reacciona para dar un producto, por tal razón; la velocidad es determinado experimentalmente. Y en el estudio cinético realizado para la oxidación del cianuro (CN^- libre), la concentración del cianuro se determinó con respecto al tiempo de oxidación, por un método volumétrico tomando en cuenta las bases fundamentales de la ASTM D-2036-09 determinación del cianuro, dentro de métodos de prueba estándar para cianuros en agua.

Dentro de ello existen diferentes maneras de determinar la concentración del cianuro.

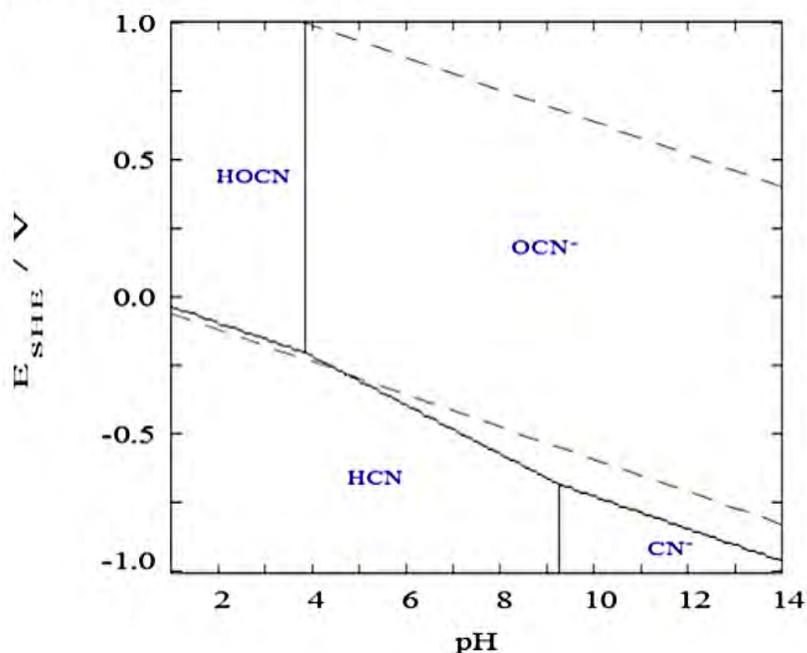
B. Termodinámica de la detoxificación

La termodinámica, siendo una parte de la física que examina, estudia o analiza el intercambio que hay en un proceso de fisicoquímico del trabajo y el calor. La cuestión es que este proceso es una reacción química, y el nombre más favorable a esta ciencia es la termoquímica que estudia todos los efectos que ocurre dentro de una reacción química (principalmente el calor de la reacción), dentro de la detoxificación del cianuro ocurre un intercambio de energía y se analiza cuan viable y espontaneo es la transformación dentro de la reacción química para dar un producto, y en el producto ver el comportamiento de la formación del cianato.

Figura 6

Diagrama de Pourbaix del ion cianuro para la formación del OCN

$$[\text{CN}^-]_{\text{TOT}} = 8.30 \text{ mM}$$



t = 25°C

Nota: Al momento de la formación del cianato el ion cianuro empieza a oxidarse a una potencia baja, menor a -0.05 en modo alcalino. Adaptado de <https://bit.ly/3C9NMNq>

Y las principales funciones de estado que se debe de observar y analizar es la **energía interna** (U; toda la energía perteneciente al sistema a consecuencia de su temperatura), el reactivo que se usa es el ozono en tal caso, se tiene la de un gas ideal:

$$\Delta U_{AB} = nC_v(T_A - T_B) \quad (29)$$

Donde: n es número de moles, Cv es la capacidad calorífica molar a un volumen continuo, y las temperaturas se expresan en Kelvin.

Entalpia (H; energía del sistema que puede hacer el intercambio con su entorno), se determina para el reactivo o también para el producto:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \times \Delta H_{fP}^\circ - \sum n_R \times \Delta H_{fR}^\circ \quad (30)$$

Donde: n_p y n_R son coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, la entalpia de formación de productos y reactivos son las que hacen la diferencia o la resta.

Entropía (S; energía de un sistema que no puede realizar ningún trabajo con su entorno), también se puede determinar para productos y reactivos de una reacción:

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p \times S_{m,P}^\circ - \sum n_R \times S_{m,R}^\circ \quad (31)$$

Donde: n_p y n_R son coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, $S_{m,P}^\circ$ y $S_{m,R}^\circ$ son entropías molares estándar de productos y reactivos.

Y la **energía libre de Gibbs** (G; energía que es útil para realizar trabajo en un sistema) dentro de una reacción química:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (32)$$

La temperatura (T) es una de las variables que no tomamos en consideración dentro de esta investigación.

Supongamos que nuestra reacción tiene lugar mediante absorción de 4.05 kJ a la presión constante de 1 atm y con desprendimiento de gases que producen un aumento de volumen de 3 L. Vamos a determinar algunas funciones principales de estado.

$$Q_p = +4.05 \text{ kJ}$$

$$P = 1 \text{ atm} \rightarrow P = 101315 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = 3 \text{ L} \rightarrow \Delta V = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

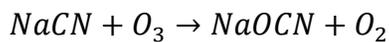
Teniendo los datos resolvemos:

$$\Delta H = Q_p = 4.05 \text{ kJ}$$

$$w = -P \times \Delta V = -101315 \times 3 \times 10^{-3} = -303.9 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H + W = 4.05 \text{ kJ} - 303.9 \text{ J} \rightarrow 4050 \text{ J} - 303.9 \text{ J} = 374 \text{ J}$$

Y la entropía, supongamos que tenemos:



$$\text{NaCN}_{(l)} = 21.8; \text{O}_{3(g)} = 238.8 \rightarrow \text{NaOCN}_{(l)} = 45.2; \text{O}_{2(g)} = 205; \text{ todos en } \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta S^\circ = \left(\sum nS^\circ \right)_{\text{productos}} - \left(\sum nS^\circ \right)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta S^\circ = (1 \times 45.2 + 1 \times 205) - (1 \times 21.8 + 1 \times 238.8) = 250.2 - 260.6 = -10.4 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \text{mol}$$

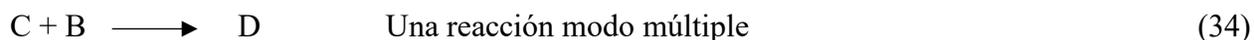
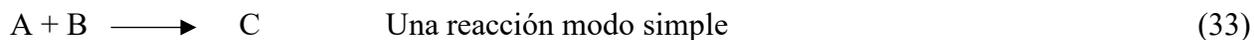
2.2.7. Efecto de la concentración en la ecuación cinética

“Se asume que la temperatura del sistema es constante durante la reacción, distinguiendo los siguientes conceptos: reacciones únicas y múltiples, reacciones elementales y no elementales, número de moles y el orden de una reacción” (Carranza & Zambrano, 2014)

2.2.7.1. Reacciones simples y múltiples

Al analizar un sistema de reacción uniforme, es importante conocer el número de ecuaciones analíticas involucradas en la reacción, representadas por una sola reacción o reacciones

múltiples. “Una reacción simple es una reacción representada por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación de movimiento. En cambio, las reacciones múltiples representan el producto del proceso. Asimismo, se necesitan más ecuaciones de velocidad” (Carranza & Zambrano, 2014).



2.2.7.2. Reacción elemental y no elemental

En cuanto al método de reacción, se pueden distinguir los siguientes factores, reacciones elementales; “es la reacción en la que la ecuación de movimiento corresponde a la ecuación estequiométrica. En el ejemplo de una reacción simple, la ecuación de movimiento del elemento es:” (Carranza & Zambrano, 2014)

$$-r_A = k C_A C_B \quad (36)$$

En una reacción uniforme, la estequiometría simple no se ajusta al modelo de ecuación de movimiento; “dado que no es reacción no elemental, es decir, la expresión cinética es muy diferente de la expresión estequiométrica. Para la misma ecuación simple, la ecuación de movimiento no fundamental es:” (Carranza & Zambrano, 2014)

$$-r_A = (k_1 C_A C_B) / (k_2 + C_D C_B) \quad (37)$$

2.2.7.3. Orden de una reacción y molecularidad

Carranza indica que “Al analizar el orden de la reacción, la ecuación de velocidad indica implícitamente el exponente de la concentración que están como superíndice. Este orden puede ser global o asociado a un componente” (Carranza & Zambrano, 2014). Es difícil aplicar este término

a ecuaciones complejas (Ecuación 37), pero fácil a ecuaciones lineales (Ecuación 36). El orden de la reacción para la ecuación 36 es:

El orden para la reacción global es 2.

El orden expresado con respecto a “A” es 1.

El orden expresado con respecto a “B” es 1.

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \dots \dots \dots C_D^D \quad (38)$$

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n - 1)kt, \quad n \neq 1 \quad (39)$$

El orden de las reacciones se debe a la reacción básica y no debe confundirse con el término número de moles de reacción (molecularidad), luego, el número de moléculas involucradas en esta reacción. Por ejemplo, se puede notar que la ecuación 36 es un bimolecular (hay dos moléculas que están reaccionando).

2.2.7.4. Efecto de la temperatura en la cinética

“Al igual que la concentración, la temperatura puede afectar la velocidad de reacción. Los estudios cinéticos han demostrado que, en general, el coeficiente k dependiente de la temperatura de la ecuación de velocidad para reacciones químicas elementales” (Carranza & Zambrano, 2014) puede determinarse principalmente mediante la ecuación de Arrhenius.

$$k = F_c \cdot e^{-E_a/RT} \quad (40)$$

Donde:

T = temperatura absoluta (°K)

Ea = energía de activación (J/mol)

Fc = factor de frecuencia

k = coeficiente cinético de la reacción, (tiempo)⁻¹ (concentración)¹⁻ⁿ

e = base del logaritmo natural = 2,71828

$R = \text{constante molar de los gases} = 8,314472 \text{ J/ (K.mol)}$

“Puede usar la ecuación de Arrhenius para determinar cómo la temperatura afecta los coeficientes cinéticos y los cambios en la velocidad de reacción” (Carranza & Zambrano, 2014)

A continuación, se muestra otra ecuación que determina la energía de activación de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (41)$$

“La teoría de Arrhenius permite saber la variación de la velocidad de la reacción en función de la temperatura, conociendo F_c y E_a , es uno de los modelos más empleado para tal fin. Conforme a la ecuación 40, la constante de velocidad, k , varía de forma logarítmica con la temperatura absoluta y energía de activación” según (Saenz de Viateri, 2009)

De la expresión $e^{-E_a/RT}$ Carranza informa “de la ecuación de Arrhenius, puede tener sensibilidad por la temperatura y representa la fracción de moléculas que adquieren la energía necesaria de activación para que una reacción simple tenga éxito; en tanto, la constante F_c incorpora otros factores que influyen sobre la velocidad de la reacción, tales como la frecuencia de las colisiones moleculares y los requerimientos de la geometría para la alineación de las moléculas.” (Carranza & Zambrano, 2014)

2.2.7.5. Mecanismo de reacción

Carranza indica respecto al mecanismo de reacción:

Como se explicó en la Sección 2.2.7.1. el mecanismo de reacción es la forma en que los reactivos se combinan para producir el producto. Para entender lo que se dice, se prevén dos mecanismos hipotéticos para una reacción simple dada. En el primer mecanismo, una molécula de AB y dos moléculas de C2 se combinan para producir una molécula de BAC y C. Este mecanismo corresponde a reacciones no elementales. En otras palabras, las

ecuaciones cinéticas no tienen nada que ver con la estequiometría. En el segundo mecanismo propuesto, sin embargo, la molécula AB reacciona con uno de los C y su producto es BAC. Estas reacciones se denominan elementales y el número de enlaces a temperatura constante es proporcional a la concentración de los reactivos. En este caso, la velocidad de la reacción es proporcional a la misma magnitud y dirección. (Carranza & Zambrano, 2014)

En las reacciones elementales, la ecuación estequiométrica corresponde a la ecuación cinética.



Sumando los dos mecanismos propuestos se obtiene el resultado final de la reacción. Esto muestra cómo se realizó la fusión. En otras palabras, qué tipo de mecanismo ha continuado. A partir del resultado final, la ecuación cinética no tiene el mismo número de moléculas de reactivo que la fórmula estequiométrica. No coinciden. Por lo tanto, para encontrar la ecuación de movimiento, debemos observar e investigar la ruta de la reacción. (Carranza & Zambrano, 2014)



Analizando el ejemplo, Carranza concluye que:

(1) Suponiendo que el primer mecanismo es mucho más lento que el segundo, se considera muy rápido. Por tanto, el primero es el controlador de respuesta. Por lo tanto, la velocidad de reacción del sistema es una manifestación de esta fase, denominada; paso controlante que determina la velocidad. (2) El mecanismo de reacción no se puede predecir a partir de la fórmula de reacción química. Por esta razón, primero debemos encontrar la ecuación de

velocidad y proponer un mecanismo para probar en base a ella. La verificación implica comparar la ecuación de velocidad obtenida experimentalmente con la ecuación teórica del mecanismo propuesto. Si son iguales, el mecanismo propuesto corresponde al mecanismo real. (3) Proponer un mecanismo no es tan sencillo. Se requiere conocimiento de los reactivos y las propiedades del producto. Y (4) Una ecuación estequiométrica que ayuda a determinar si la reacción es simple. Proporciona pistas sobre si una reacción simple es una reacción elemental. (Carranza & Zambrano, 2014)

2.2.8. El factor del tiempo para determinar las concentraciones

En el Blog de *Química General de la PUCP*, se afirma lo siguiente:

La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos, y que no necesariamente todos los reactivos son importantes en tal velocidad: algunos influyen más que otros. Pero la pregunta es si nos interesa conocer qué tan rápido ocurre una reacción. Lo cierto es que esto sirve sólo si queremos conocer al detalle cómo transcurre una reacción. Pero la **principal utilidad de la ley de velocidad es que nos permite calcular la concentración de un reactivo luego de un determinado tiempo.** (Blog, 2021, p. 1)

2.2.8.1. La reacción cuando el orden es cero

Para decir que una reacción donde el orden es cero, cabe decir; que no tiene dependencia la velocidad de las concentraciones de reactivos. Entonces, durante la reacción será constante la velocidad (V).

Para la reacción general: $A \rightarrow B$, se tendrá el principio de la velocidad como sigue: $v = k[A]^0 = k$

También podemos mencionar la rapidez (velocidad), como una variación de concentración sobre la acción del tiempo, como mencionamos de un reactivo tiene signo negativo. Entonces:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (45)$$

La ecuación anterior es una Ec. diferencial, por lo que, si despejamos quedaría de la forma:

$$d[A] = -k dt \quad (46)$$

Esta ecuación, ahora, la podemos integrar:

$$\int d[A] = -k \int dt \quad (47)$$

Al finalizar tenemos:

$$[A] = -kt + \text{constante} \quad (48)$$

Entonces para hallar que valor tiene la constante, supongamos que $t=0$, entonces es el inicio de la reacción; por ende, tendremos el A como principio de la concentración. Y tal concentración lo expresamos con sub cero, así:

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (49)$$

De hecho:

“Tenemos ya una expresión que nos permite calcular la concentración del reactivo (A) luego de un determinado tiempo (t). Para poder usar la ecuación, **necesitamos saber la concentración inicial de A y (k) la constante de velocidad** (hallada en la ley de velocidad)”. Para la unidad de k analicemos la ecuación: las concentraciones siempre están dadas en molaridad, por tanto, por análisis dimensional. (Blog, 2021, p. 1).

$$\text{Molaridad} = [\text{constante}] \times \text{tiempo} \quad (50)$$

$$\text{por tanto: } [\text{constante}] = \text{Mt}^{-1} \quad (51)$$

De la reacción con orden cero, tenemos como su unidad del Cte. de su velocidad: Mt^{-1} .

2.2.8.2. La reacción cuando el orden es uno

Para la reacción general de orden 1: $A \rightarrow B$, se tendrá la ley de velocidad como sigue: $V = k[A]^1$, y en forma de ecuación es:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (52)$$

Cuando solucionamos la Ec. diferencial, nos queda:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (53)$$

De la reacción con orden uno, tenemos como su unidad del Cte. de su velocidad: t^{-1} .

2.2.8.3. La reacción cuando el orden es dos

Para la reacción general de orden 2: $A \rightarrow B$, se tendrá la ley de velocidad como sigue: $V = k[A]^2$, y en forma de ecuación queda:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (54)$$

Cuando solucionamos la Ec. diferencial, nos queda:

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (55)$$

De la reacción con orden dos, tenemos como unidades de la Cte. de velocidad: $M^{-1}t^{-1}$

Tabla 4*Resumen de reacciones químicas*

Orden de reacción	Ley de velocidad	Unidades de la constante	Relación de $[A]$ con el tiempo	$t_{1/2}$
0	$V = k$	Mt^{-1}	$[A] = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$V = k[A]^1$	t^{-1}	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{0.693}{k}$
2	$V = k[A]^2$	$M^{-1}t^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Nota. $t_{1/2}$: (tiempo de vida media) el tiempo que se necesita para que su concentración del reactante, reduzca a su mitad de su valor que tenía al principio. Adaptado de *Química* (p.587), por R. Shang, 2017, McGRAW-HILL/INTERAMERICANA.

2.2.9. Factores que afectan a la velocidad de la reacción

a) Concentración de los reactivos

Si se aumenta la concentración de los reactivos, hay más reactivos en el mismo espacio y como consecuencia hay más moléculas que producen más choques, en donde hay mayor probabilidad de choques eficaces y así se tiene mayor reacción en donde los reactivos pasan a ser productos. Por tanto, si aumenta la concentración de los reactivos, la velocidad debe de aumentar y viceversa.

b) Naturaleza, estado físico y grado de división

En su naturaleza; hay sustancias que reaccionan antes que las otras, por ejemplo; tenemos (x^+y^-) enlace iónico y ($y:y$) enlace covalente, en el enlace iónico un átomo y el otro átomo se unen por fuerzas electrostáticas que es igual a la atracción de cargas y en el enlace covalente se comparten electrones, entonces; el enlace covalente es más fuerte, es más difícil en compartir

electrones que el enlace iónico, por tanto; el enlace iónico es más fácil que reaccione generalmente por que las fuerzas de enlace son más fáciles de romper para crear sustancias nuevas.

En su estado físico, las partículas pueden estar en estado sólido, líquido o gaseoso y este último tiene mayor energía (las partículas tienen mayor movimiento) y cuando mayor energía más fácil que lleguen a la energía de activación, a esa energía necesaria para cuando choquen lleguen a dar el producto, entonces en estado gaseoso la reacción es más eficaz y más rápido que en los demás.

En su grado de división, esta afecta más a los sólidos porque tienen superficies y si se somete a una reacción, solamente reacciona la superficie; y si se divide ese sólido tendrá mayor superficie para que las moléculas ataquen el sólido y por ende mayor velocidad en la reacción.

Y las tres cosas mencionadas pertenecen o afectan a las órdenes de reacción.

c) Temperatura

Si la temperatura aumenta las moléculas se mueven más rápido, más choques y con la mayor velocidad que se tiene habrá mayores choques eficaces para dar el producto, por lo tanto; si aumenta la temperatura aumenta la velocidad de reacción.

d) Catalizadores o inhibidores

Sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas, los catalizadores disminuyen la energía de activación y los inhibidores las aumentan, si disminuye la energía de activación la velocidad de reacción aumenta y si aumenta, la velocidad de reacción disminuye.

2.2.10. Efecto de otras variables en la detoxificación del cianuro por ozono

2.2.10.1. Producto de la velocidad del flujo de ozono

Se sabe que una cantidad de ozono en burbujas del aire, tiene que tener el 3% de volumen como mínimo. Cuando se adiciona el ozono y su velocidad esta constante, el comienzo de la

concentración del ozono tiene un efecto con su velocidad de oxidación para con un tiempo necesario hasta una completa oxidación del cianuro. Esto es una cinética donde el orden es cero en relación del cianuro en su concentración inicial.

2.2.10.2. Producto del pH

Para poder destruir el cianuro de los efluentes tiene que estar con un pH base, básicamente mayores a 9, si hablamos de rangos sería de 9-11.7 donde también su velocidad es casi igual en el transcurso de oxidación. Cuando el pH baja y está siendo más ácida, también la velocidad de oxidación reduce y para cuando esté llegando el pH a 2 la velocidad será cero. Por ende, aquellos flujos cianurados donde su pH son menores a 9, no es posible que el ozono oxide.

2.2.10.3. Producto de la temperatura

La temperatura hace mejor la cinética de una reacción, pero cuando la temperatura aumenta, su solubilidad del O_3 decrece y todo se vuelve insignificante. Para poder administrar la cantidad máxima del ozono va depender mucho del equipo de ozonización.

2.2.11. Definición según D.S.010-2010-MINAM

Los límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de la actividad minera son regidos por el D.S.010-2010-MINAM, (publicada en El Peruano el 21/08/2021). “Es cualquier flujo natural o estacional de sustancia líquida descargada a los cuerpos receptores que proviene de:

- Cualquier planta de procesamiento de minerales, incluyendo el proceso de trituración, molienda, flotación, separación gravimétrica, separación magnética, amalgamación, reducción, lixiviación, extracción por solventes.

- Cualquier sistema de tratamiento de aguas residuales asociados con actividades mineras o conexas, incluyendo planta de tratamiento de efluentes mineros, efluentes industriales, efluentes domésticos.
- Cualquier depósito de residuos mineros, incluyendo depósitos de relaves, desmontes, escorias y otros.” Mencionada por (Serquén Esquén, 2020a)

Tabla 5

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 Grasas	mg/L	20	16
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. Recuperado de Aprueban Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas. (010-2010-MINAN, 2010)

2.2.12. Determinación del cianuro libre

En nuestra investigación, para determinar la concentración del cianuro libre de nuestro efluente, se realizó una previa preparación para luego hacer la titulación de soluciones cianuradas.

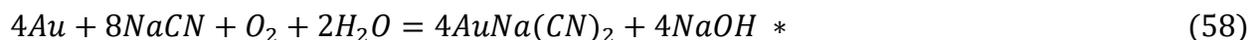
En forma general se empleó el método conocido como volumétrico que depende en titular las soluciones lixiviadas con sus indicadores respectivos y reactivos valorando a una determinada concentración y después llevarlo a la solución problema.



Es necesario saber que el cianuro de sodio (NaCN) se volatiliza al mezclarse con el agua si no tiene un pH alcalino mayor a 9.3, respecto a la siguiente ecuación:



Y también mencionar que la ecuación de **Elsner**, es la más aceptada en una reacción del proceso de cianuración y es como sigue:



2.2.12.1. Unidades de concentración

- Gramos por unidad de volumen (g/L)
- Composición porcentual (%)
- Miligramos por litro (mg/L)
- Molaridad (M)
- Normalidad (N)

Tabla 6

Equivalencias entre molaridad de soluciones de NaCN y unidades de concentración química.

Concentración	Concentración	Concentración	Concentración
Solución NaCN	Solución NaCN	Solución NaCN	Solución NaCN
(g/L)	(ppm)	(%)	(M)
0.050	50	0.0050	1.20×10^{-3}
0.10	100	0.010	2.04×10^{-3}
0.20	200	0.020	4.08×10^{-3}
0.40	400	0.040	8.16×10^{-3}
0.50	500	0.050	0.0102
1.0	1000	0.10	0.0204
1.50	1500	0.15	0.0306
2.0	2000	0.20	0.0408
2.50	2500	0.25	0.0510
3.0	3000	0.30	0.0612

Fuente: Adaptado de [https://es.scribd.com/document/494223660/Preparacion-y-](https://es.scribd.com/document/494223660/Preparacion-y-Titulacion-de-Soluciones-Cianuradas)

[Titulacion-de-Soluciones-Cianuradas](https://es.scribd.com/document/494223660/Preparacion-y-Titulacion-de-Soluciones-Cianuradas)

2.3. Definición de términos básicos

Detoxificar: La detoxificación es un proceso de neutralización, limpieza, eliminación de elementos tóxicos que son dañinos para todos los seres vivos.

Cianuro: Es una sustancia o producto químico que se encuentra en la naturaleza en estado sólido, líquido y gaseoso. Una sustancia de mucha importancia en la industria minera metalúrgica

para la separación de partículas de Au y Ag, cabe decir que es una sustancia muy toxica (HCN, NaCN y KCN)

Ozono: Es una molécula compuesta por tres átomos de oxígeno que en altas concentraciones también puede ser tóxico, se pueden generar de forma natural por los rayos, cataratas o de las olas de los mares, también a través de un generador de ozono.

Efluentes: Estos son los desechos restantes del excedente debido al uso de varias aguas industriales.

Concentración aurífera: es la disolución del oro mediante el cianuro (solución enriquecida) que posteriormente se retira de una pila, columnas o tanques de lixiviación.

CAPITULO III

HIPOTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis

3.1.1. *Hipótesis general*

- La detoxificación con ozono por un tiempo adecuado y con una ecuación cinética- química establecido, degrada la concentración de cianuro por debajo de los límites máximos permisibles, en los efluentes de lixiviación de la mina Santa Rosa – Provincia de Grau – Apurímac.

3.1.2. *Hipótesis específicas*

- El modelo cinético del proceso de detoxificación encontrada mediante pruebas experimentales es el más próximo representativo aplicado a los efluentes de lixiviación.
- A mayor concentración de ozono durante un tiempo óptimo, detoxifica eficientemente a las soluciones cianuradas.

3.2. Variables

3.2.1. *Identificación de variables*

3.2.1.1. Variables dependientes

- Detoxificación de soluciones cianuradas (mg/l)

3.2.1.2. Variables independientes

- Tiempo de detoxificación (h)
- Cantidad de ozono (%)

3.3. Indicadores

- (mg/l): la concentración del cianuro; disminución de las concentraciones del cianuro, cambio de color y olor

- (%): la cantidad de ozono suministrada; cuando la velocidad es constante con la adición, se ve la detoxificación
- (h): tiempo de detoxificación; el pH disminuye con el pasar del tiempo

Tabla 7*Operacionalización de variables*

VARIABLE	DEFINICION	DIMENSIÓN	INDICADOR	VALOR	TIPO	INSTRUMENTO
DEPENDIENTE Detoxificación	<i>Detoxificación de soluciones cianuradas (miligramos por litro). Es la eliminación de las altas concentraciones de cianuro en los efluentes.</i>	Optimización	(mg/l) Disminución de las concentraciones del cianuro y un cambio de color	Se toman varios valores con el instrumento de medida	Cuantitativo	Instrumentos de análisis químico
INDEPENDIENTE	<i>Tiempo de detoxificación (horas). Es en cuanto tiempo termina de eliminar el cianuro del efluente.</i>	Requerido y control	(h) El pH disminuye con el pasar del tiempo	Se toman varios valores con el instrumento de medida	Cuantitativo	Instrumentos de medida de tiempo
	<i>Cantidad de ozono (porcentaje). Es cuanto de ozono se suministra para eliminar al máximo el cianuro del efluente.</i>	Requerida y control	(%) Cuando la velocidad es constante con la adición, se ve la detoxificación	Se toman varios valores con el instrumento de medida	Cuantitativo	Instrumentos de medida peso y volumen

CAPITULO IV

METODOLOGIA DE INVESTIGACIÓN

4.1. Diseño de Investigación

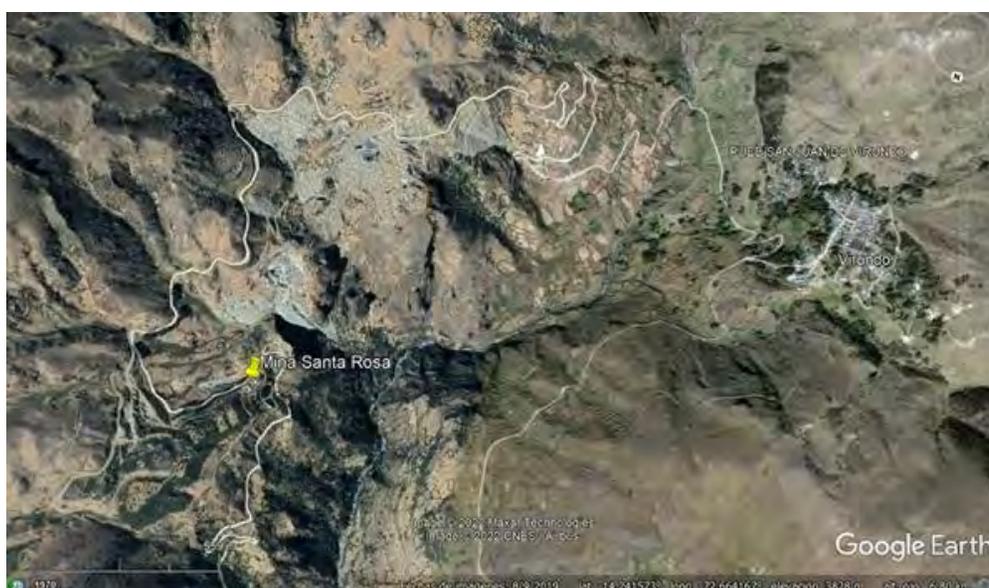
La investigación es **experimental**, se realizaron pruebas para la obtención de datos y se caracterizó la muestra, para poder responder a las interrogantes planteadas, mediante la determinación de las siguientes formulaciones, objetivo, técnicas, población, muestra, análisis de datos y el procedimiento para el análisis de datos, la discusión y la formulación de las conclusiones. Correlacionando la detoxificación del cianuro en los efluentes de la mina Santa Rosa.

4.1.1. *Ámbito de estudio*

El trabajo de investigación se realizó de los **relaves** en la Mina Santa Rosa, teniendo en cuenta mitigar las soluciones cianuradas a la mínima cantidad posible a partir de la experimentación.

Figura 7

Ubicación de la mina Santa Rosa en el Distrito de Turpay



UBICACION DEL PROYECTO A NIVEL PROVINCIAL

**Provincia de Grau**

UBICACION DEL PROYECTO A NIVEL DISTRITAL

**Distrito de Virundo**

4.1.2. Tipo y nivel de investigación

La evaluación de la detoxificación del cianuro con los reactivos ozono en un determinado tiempo demanda una investigación de **tipo tecnológico - cuantitativo**, haciendo uso de instrumentos de investigación experimental (máquinas y herramientas), con un **nivel descriptivo - correlacional** de la causa-efecto, lo cual nos ayudará a identificar la importancia de las variables independientes respecto a la dependiente del proceso.

4.1.3. Unidad de análisis

La elevada **concentración** de cianuro presente en los efluentes cianurados provenientes del proceso de lixiviación de oro de la Mina Santa Rosa.

4.2. Población de Estudio

4.2.1. Población de estudio

La población empleada para la investigación son los efluentes cianurados del proceso de lixiviación en pilas que han sido abandonadas años atrás de la Empresa Minera Santa Rosa en el distrito de Turpay, provincia de Grau en el departamento de Apurímac.

Figura 8

Población de estudio de la CIA Minera Santa Rosa, relavera cianurada



4.2.2. Tamaño de muestra

Para la investigación se tuvo un muestreo por conveniencia, de 60 litros de efluentes del proceso de lixiviación de la unidad minera Sucahuaylla, que sean representativas de la población de estudio que será evaluada, para posteriormente efectuar las pruebas experimentales. El tamaño de muestra es un conjunto de elementos que se escoge aleatoriamente y lo que se escoge es la representación de la población de estudio, siendo el caso de esta investigación como una muestra infinita se determina el tamaño de la muestra así:

$$n = \frac{z^2 \times s^2}{E^2} \quad (59)$$

Donde:

n: tamaño de muestra

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

s: desviación estándar muestral (en este caso es 0.2)

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

A continuación, se determina el tamaño de la muestra, reemplazando en la ecuación:

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

$$n = 61.4656L \approx 61L$$

4.2.3. Técnica de selección de muestra

Se empleó la **técnica de muestreo determinístico** en periodos de tiempo a la salida de los efluentes hasta obtener una muestra representativa. El **instrumento** aplicado para nuestra recolección de datos es un muestreador de líquidos para extraer el efluente del proceso de lixiviación y depósitos para acopio de muestra, la recolección de la muestra se realizó por un periodo de una semana en la planta.

4.3. Validez y Confiabilidad de Instrumentos.

Las medidas son seguras con los muestreadores y depósitos de efluentes, se tiene medidas exactas, la posibilidad de cometer errores será en la realización de la parte experimental.

4.4. Plan de Análisis de Datos

El proceso de detoxificación utilizando el ozono es la técnica para determinar cuan efectivo es para reducir las concentraciones cianuradas del proceso de lixiviación.

Este método de prueba fue realizado en una cantidad referencial de muestra del efluente del proceso de lixiviación de la mina Santa Rosa la cual se trabajó, comenzamos regulando el pH adecuado y baja refrigeración, luego de realizar una mezcla total se obtuvo una muestra final homogenizada.

La muestra se llevó al laboratorio para luego alimentar con ozono en el reactor de ozonización, los resultados que se llegó a obtener del laboratorio fueron evaluados para ver la efectividad del ozono para la degradación del cianuro.

4.4.1. Técnicas de recolección de información

Durante la investigación se utilizó el método cuantitativo, debido a que la investigación se fundamentó en los datos provenientes del diseño experimental y posteriormente en su análisis químico, además de:

- Información bibliográfica
- Observaciones para la captación de datos
- Comparación con resultados
- Uso de softwares
- Equipos e instrumentos de laboratorio

4.4.2. Técnicas de análisis e interpretación de la información

“Se empleó la técnica del análisis estadístico, mediante la recolección de datos que es posible cuantificar o medir y su procesamiento haciendo el uso de la estadística descriptiva y su condensación y luego se sometió a la estadística inferencial, así como a los diseños experimentales, esta técnica facilita la comprensión y el análisis” según recomienda (Vara Horna, 2010). En nuestro caso se utilizará el paquete estadístico STATGRAPHICS 18 y Minitab 19.

4.4.3. Técnicas Para Demostrar la Verdad o Falsedad de las Hipótesis Planteadas

Se aplicó con la técnica de contrastación de las hipótesis formuladas, previamente se estiman de un parámetro de la población, que permita deducir las conclusiones acerca de las hipótesis planteadas. Los procedimientos que conducen a la aceptación o rechazo de hipótesis

estadísticas, se efectúan con el auxilio de la información estadística y de un software estadístico STATGRAPHICS 18 y Minitab 19. Es importante remarcar de la decisión sobre el contenido de cianuro de la población es compatible con lo observado en la muestra de dicha población.

4.5. Pasos a seguir en las pruebas experimentales realizadas

1. Muestrear 60 litros de soluciones cianuradas de las pilas de lixiviación del yacimiento de la mina Santa Rosa.
2. Envío al laboratorio las muestras de solución cianurada para análisis químico de la concentración (análisis de cianuro).
3. Realización de pruebas experimentales de acuerdo a un diseño factorial por Bloques.
4. Resultado de las pruebas.
5. Evaluación de los resultados mediante el uso de STATGRAPHICS 18 y Minitab 19 para la solución del diseño factorial.
6. Análisis y discusión.
7. Realización de pruebas experimentales para determinar la cinética del proceso (tiempo y velocidad de reacción).
8. Informe de resultados.

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1. El Muestreo de Investigación

Para la realización del muestreo se utilizó unos envases de plástico cerrado, que son los mismos bidones con una capacidad de 20 litros, se recolectaron 3 bidones así que se extrajo un total de 60 litros de muestra. Se sacó las muestras del pozo de relaves que fueron abandonados y que por ende encontramos en cantidades reducidas pero suficiente para nuestra investigación.

Para que las muestras estén en óptimas condiciones se le adicionó el hidróxido de sodio (NaOH) en este caso en forma líquida, para que el pH de la muestra sea mayor a 9.3 y prevenir la formación del ácido cianhídrico (HCN) que se puede volatilizar en ese estado y conviene que el ion cianuro (CN^-) no se degrade. Según el manejo del cianuro se guardó en un lugar fuera del alcance de la luz solar y que sea fresco el ambiente.

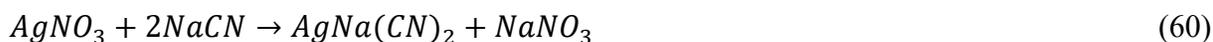
Antes de empezar con los ensayos en el laboratorio, se envió la muestra a “Laboratorios Analíticos del Sur” para una información completa de la muestra cero de nuestro efluente a analizar (ver anexo 13).

5.2. Preparación y Titulación para la Determinación del Cianuro

El método que se utilizó para determinar el cianuro, específicamente el cianuro libre; ha sido por la titulación argentométrica ($AgNO_3$) que es algo genérico, el método volumétrico, como se describe a continuación:

El ion cianuro que está en nuestra muestra se hizo su valoración con nitrato de plata ($AgNO_3$) y a la vez se usó como indicador yoduro de potasio (KI) para finalmente formar un complejo de la solución cianurada ($Ag(CN)_2^-$). En el momento en que la solución cianurada este formándose como moléculas complejas u otras moléculas, que justamente ocurre eso con

una cantidad promedio de plata (Ag^+), por consiguiente; esa cantidad promedio es detectada por el indicador que es el yoduro de potasio, siendo una de sus características la sensibilidad hacia la plata y por ello genera el cambio de la solución en el producto. Y la reacción representativa es la siguiente:



5.2.1. Procedimiento desarrollado de la practica en el laboratorio

Antes de empezar con la ozonización en el laboratorio, se debe observar que en el efluente a tratar no haya nada de solidos suspendidos ni solidos precipitados. Verificar que el pH sea mayor a 10, el lugar de trabajo que sea ventilado y usar las medidas de protección para el desarrollo de la práctica. Y como mencionamos antes, tener los datos iniciales de la muestra cero como, por ejemplo; cuanto de concentración inicial tiene nuestra muestra cero.

- Se inició separando de la muestra total, una muestra de 1 litro a un matraz.
- Para luego verificar que el pH sea adecuado y también que este en temperatura ambiente, si el pH está bajo, se añade 10 ml de $Ca(OH)_2$ para 1 litro, y así pueda ser alcalina mayor a 9 pH.
- Se preparó el equipo para luego inyectar a través de una pequeña maguera al matraz donde está el fluente, el equipo de ozono genera 1000mg/hr
- A continuación, se hizo el burbujeo juntamente con el cronómetro, la temperatura y el flujo tiene que ser constante en el proceso.
- Después de 10 minutos se tomó una muestra de la solución ozonificada para determinar la concentración del cianuro, se repite cada diez minutos.
- El procedimiento se realizó hasta llegar a los 60 minutos o hasta que la concentración sea constante. (en nuestro caso no llegó a ser constante).

- Todo el procedimiento se repitió para las diferentes concentraciones de ozono, en este caso se tenía en porcentajes (50%, 75% y 100%).
- Luego, después de hacer todos los cálculos; se determinó la ecuación cinética favorable para esta experimentación.
- Finalmente se tomó una muestra de 30 litros y se hizo la ozonificación en el circuito de detoxificación del cianuro de la misma forma que el anterior hasta llegar a lo más mínimo de la concentración del cianuro (por un tiempo necesario) y determinar la concentración final del cianuro en base a los LMP.

5.2.2. Procedimiento para la determinar del CN^- total

Se utilizó el método volumétrico, y con los datos consignados se prosiguió de la forma que:

- De todas las pruebas ozonificadas de la muestra, se prosiguió a tomar un volumen alícuota de 10 ml.
- Después se cargó con $AgNO_3$ a una bureta de 25 ml para su respectiva valoración.
- En el volumen alícuota de la muestra se agregó de 3 – 5 gr de yoduro de potasio, en nuestro caso teníamos el IK en estado sólido.
- Luego se empezó con la titulación a la muestra ozonificada con la solución de nitrato de plata, se titula gota por gota hasta lograr un color amarillento completo en la solución de la muestra.
- Cuando se finalizó con la titulación, medimos el gasto o el consumo de $AgNO_3$ en ml.
- Con los datos consignados, proseguimos a determinar el valor de la concentración con la siguiente ecuación:

$$ppm C_{CN^-} = \frac{Vg(AgNO_3) \times C_{AgNO_3}}{Va} \quad (61)$$

Donde:

V_g : es el volumen gastado o consumido de $AgNO_3$ y esta se mide en ml

C_{AgNO_3} : es la concentración del $AgNO_3$ y está en ppm

V_a : es el volumen alícuota o la muestra tomada de la solución que está en ml

La ecuación (61) sale de la Ley de Diluciones una relación de concentración y volumen para luego despejar:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (62)$$

Donde:

C_1 : Concentración molar de la disolución.

V_1 : Volumen de la alícuota por tomar por la disolución.

C_2 : Concentración molar de la disolución diluida.

V_2 : Volumen de la disolución diluida.

C: puede estar en diferentes unidades como: (mg/l, g/l, ppm, M, N y %)

V: el volumen está en ml

5.2.3. Equipos y materiales utilizados para diferentes ocasiones

Para la toma de la muestra en la relavera de la mina Santa Rosa

- Medidas de protección personal como: casco, guantes, mascarilla, zapatos de seguridad, lentes.
- Bidones de plástico, jarras y bolsas de plástico oscuro para cubrir los bidones.
- Un pote de 50ml de NaOH

Para preparar la muestra, la ozonificación y titulación en el laboratorio

- Un embudo
- Equipo de ozonización (generador de ozono)

*Ecuación para determinar la concentración del cianuro. Adaptado de “Dilución de las soluciones”, por E. Supulveda, Colegio San Fernando-QUIMICA.

- Una manguerita delgada
- Matraz Erlenmeyer
- Soporte universal
- Vaso de precipitados
- Bureta
- Fiolas
- Probeta
- Varillas de vidrio
- Tubos de ensayo
- Espátulas
- Frasco lavador
- Balanza digital
- Termómetro con pH metro

Para el circuito de ozonificación final

- Un tanque de plástico de 60 L
- Una motobomba de acero inox
- Un mezclador
- Tubos y codos para el circuito
- Un Venturi

Reactivos que se utilizaron en el laboratorio

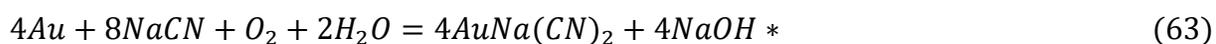
- NaOH
- $AgNO_3$ con C de 10ppm y una pureza de 88.8%
- IK en estado sólido 5gr/10ml

- DPD
- Agua destilada

Antes de empezar, se usó todos los protocolos de seguridad dentro del laboratorio y una buena ventilación, ya que el cianuro es muy toxico.

5.3. Análisis de Datos del Procedimiento

Se inició desde la reacción principal del proceso de cianuración, ya que la ecuación es la más aceptada para todos los procesos, y es la que se ha usado en la mina Santa Rosa – Grau para cianurar los minerales de la mena.



Después de todo el proceso, se tiene una relavera llena de solución cianurada y que eso se tiene que detoxificar determinando la concentración del cianuro con nitrato de plata, la teoría de titulación con $AgNO_3$ durante la experimentación en la determinación del cianuro libre se realiza por el método volumétrico, conforme a:



Por este método se puede hacer la formación de los iones complejos como el $Ag(CN)_2$ cuando adicionamos con el nitrato de plata a la solución cianurada a analizarse.



Y cuando vemos que el indicador yoduro de potasio detecta el exceso de plata que hay, se muestra un color amarillento y algo nubloso.



*Ecuaciones químicas ya determinados y conocidos. Adaptado de “Preparación y titulación de soluciones cianuradas”, por J. Vega, Dpto. Metalúrgica-UNT.

5.3.1. Diagrama de flujo del circuito de detoxificación final

Para el procedimiento final, se hizo en el circuito de la detoxificación del cianuro, donde los datos que vamos a tomar son el caudal del flujo cianurada en el circuito, como en una planta piloto.

El balance de masa se realizó con el objetivo de establecer un rendimiento adecuado de la reacción, datos que son determinantes en nuestro circuito y que deben de cumplir con el objetivo con los datos ya establecidos, como por ejemplo el caudal que es 0.25 l/seg y todo a temperatura ambiente.

De acuerdo a investigaciones anteriores, la ecuación estequiométrica ya balanceada dentro de la reacción del proceso de detoxificación del flujo cianurada y el ozono es:



Figura 9

Diagrama del circuito de detoxificación final y su balance



Cabe recalcar que este diagrama de flujo (figura 9) y su balance (tabla 16), es para ver los últimos resultados que se dio después de haber calculado la ecuación cinética conveniente en donde si efectivamente la detoxificación llega a lo mínimo del límite máximo permisible, el rendimiento del circuito para una detoxificación que permita llegar a nuestro objetivo principal,

dando mención el tiempo optimo que se calculó después de realizar las experimentaciones que es 5 horas con 30 minutos no se ha cumplido porque llegamos en un tiempo menor a detoxificar a una cantidad mínima la concentración, en tan solo 2 horas con 30 minutos.

Al finalizar el procedimiento en el circuito de detoxificación con el tiempo especificado y con la dosis del ozono adecuado (total), tendremos la $Cf_{NaCN} = 2.45mg/l$ y el dato de la concentración inicial del efluente fue determinado antes del procedimiento que es $Ci_{NaCN} = 220.5 mg/l$ y que es el mismo valor para los dos experimentos realizados.

Como datos importantes tenemos: Pesos moleculares

- $O = 16 g/mol = mg/mmol$
- $C = 12 g/mol = mg/mmol$
- $N = 14 g/mol = mg/mmol$
- $Na = 23 g/mol = mg/mmol$
- $NaCN = 49 g/mol = mg/mmol$
- $O_3 = 48 g/mol = mg/mmol$
- $NaOCN = 65 g/mol = mg/mmol$
- $O_2 = 32 g/mol = mg/mmol$

Se hizo dos balances diferentes, uno para un litro de muestra que se realizó a nivel y dentro de un laboratorio y la otra que se hizo una prueba final con la ecuación determinada para una detoxificación optima, que ha sido con una cantidad de efluente mucho mayor al del laboratorio, se realizó en un circuito de detoxificación como para una planta piloto y a continuación veremos los balances de masa experimental y los cálculos:

Balances para 1 litro de muestra a nivel laboratorio

Tabla 8

Balance de masa

Entrada	Transformación	Salida
$O_3 = 1000\text{mg}$	$O_3\text{exceso} = 928\text{ mg}$	$Cf_{NaCN} = 3.0\text{ ppm o}$
$Ci_{NaCN} = 4.5\text{ ppm}$ o 220.5mg	$NaOCN_{\text{producido}} = 97.5\text{ mg}$ $O_2\text{ producido} = 48\text{ mg}$ (A condiciones normales)	147mg (con un rendimiento de 33%)

Balance parcial:

Se saca los datos de la tabla 12, muestra N°3 prueba 1 que se realizó a condiciones normales con temperatura de 25°C y con presión de 1 atmosfera, y se tiene:

$$Ci_{NaCN} = 4.5\text{ ppm} = 220.5 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \rightarrow \frac{220.5\text{ mg/l}}{49\text{ mg/mmol}} = 4.5\text{ mmol/l}$$

$$Cf_{NaCN} = 3.0\text{ ppm} = 147 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \rightarrow \frac{147\text{ mg/l}}{49\text{ mg/mmol}} = 3\text{ mmol/l}$$

Los datos se obtienen de:

$$Ci_{NaCN} = \frac{4.5\text{ ml} \times 10\text{ ppm}}{10\text{ ml}} = 4.5\text{ ppm} \times \frac{49\text{ g/l}}{1000\text{ ppm}} = 0.2205 \frac{\text{g}}{\text{l}} \times \frac{1000\text{mg}}{1\text{ g}} = 220.5\text{ mg/l}$$

$$Cf_{NaCN} = \frac{3.0\text{ ml} \times 10\text{ ppm}}{10\text{ ml}} = 3.0\text{ ppm} \times \frac{49\text{ g/l}}{1000\text{ ppm}} = 0.147 \frac{\text{g}}{\text{l}} \times \frac{1000\text{mg}}{1\text{ g}} = 147\text{ mg/l}$$

Para determinar:

$$NaCN\text{ transf.} = 4.5\text{ mmol} - 3\text{ mmol} = 1.5\text{ mmol} \times \left(\frac{49\text{mg}}{1\text{mmol}}\right) = 73.5\text{mg}_{NaCN}$$

$$O_3\text{ req. teorico} = 1.5\text{ mmol}_{NaCN} \times \left(\frac{1\text{mmol}O_3}{1\text{mmol}NaCN}\right) = 1.5\text{ mmol}O_3 \times \left(\frac{48\text{ mg}}{1\text{ mmol}}\right) = 72\text{ mg}O_3$$

$$O_3\text{ alimen.} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{h}} \times 1\text{h} = 1000\text{ mg}O_3$$

O_3 exceso = $1000\text{ mg} - 72\text{ mg} = 928\text{ mg } O_3 = 92.80\%$ de exceso sobre lo que se requería a lo teórico.

En una reacción, un mol de NaCN da un producto de un mol de NaOCN:

$$NaOCN_{formado} = 1.5\text{ mmol}_{NaCN} \times \left(\frac{1\text{ mmol}_{NaOCN}}{1\text{ mmol}_{NaCN}} \right) = 1.5\text{ mmol}_{NaOCN} \times \left(\frac{65\text{ mg}_{NaOCN}}{1\text{ mmol}_{NaOCN}} \right) = 97.5\text{ mg}_{NaOCN}$$

Observando la ecuación estequiométrica Ec. 63 deducimos que, de la reacción; un mol de NaCN da como producto un mol de O_2 :

$$O_2_{formado} = 1.5\text{ mmol}_{NaCN} \times \left(\frac{1\text{ mmol } O_2}{1\text{ mmol}_{NaCN}} \right) = 1.5\text{ mmol } O_2 \times \left(\frac{32\text{ mg } O_2}{1\text{ mmol } O_2} \right) = 48\text{ mg } O_2$$

NaCN sin reaccionar = NaCN alimentado – NaCN transformado

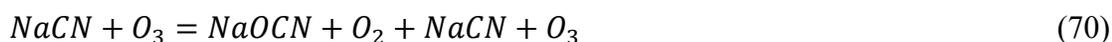
$$NaCN_{sin\text{ reaccionar}} = 220.5\text{ mg} - 73.5\text{ mg} = 147\text{ mg}_{NaCN}$$

$$\text{Rendimiento} = \text{transformado} / \text{alimentado} \quad (68)$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{1.5\text{ mmol}_{NaCN}}{4.5\text{ mmol}_{NaCN}} = 0.333 \times 100 = 33.33\%$$

Balance total:

$$\text{Reactante} = \text{producto} + \text{no reacciona} + \text{exceso} \quad (69)$$



$$220.5\text{ mg} + 1000\text{ mg} = 97.5\text{ mg} + 48\text{ mg} + 147\text{ mg} + 928\text{ mg}$$

$$1220.5\text{ mg} \times \left(\frac{1\text{ kg}}{10^6\text{ mg}} \right) = 1220.5\text{ mg} \times \left(\frac{1\text{ kg}}{10^6\text{ mg}} \right)$$

$$1.22 \times 10^{-5}\text{ kg} = 1.22 \times 10^{-5}\text{ kg}$$

Balances para el circuito de detoxificación del cianuro

Datos sacados el desarrollo experimental:

Caudal del flujo: $0.25\text{ l/seg} = 0.9\text{ m}^3/\text{h}$

Tiempo de duración: 2 horas con 30 minutos

Concentración inicial del NaCN: 220.5 mg/l

Concentración final del NaCN: 2.45 mg/l

Balance parcial:

Se saca los datos de la tabla 15, de la última prueba de la muestra en el reactor a condiciones normales con 30 litros de muestra, y se tiene:

$$C_{iNaCN} = 4.5 \text{ ppm} = 220.5 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \rightarrow \frac{220.5 \text{ mg/l}}{49 \text{ mg/mmol}} = 4.5 \text{ mmol/l}$$

$$C_{fNaCN} = 0.05 \text{ ppm} = 2.45 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \rightarrow \frac{2.45 \text{ mg/l}}{49 \text{ mg/mmol}} = 0.05 \text{ mmol/l}$$

Los datos se obtienen de:

$$C_{iNaCN} = \frac{4.5 \text{ ml} \times 10 \text{ ppm}}{10 \text{ ml}} = 4.5 \text{ ppm} \times \frac{49 \text{ g/l}}{1000 \text{ ppm}} = 0.2205 \frac{\text{g}}{\text{l}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 220.5 \text{ mg/l}$$

$$C_{fNaCN} = \frac{0.05 \text{ ml} \times 10 \text{ ppm}}{10 \text{ ml}} = 0.05 \text{ ppm} \times \frac{49 \text{ g/l}}{1000 \text{ ppm}} = 0.003 \frac{\text{g}}{\text{l}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 2.45 \text{ mg/l}$$

Para determinar:

$$NaCN \text{ transf.} = 4.5 \text{ mmol} - 0.05 \text{ mmol} = 4.45 \text{ mmol} \times \left(\frac{49 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} \right) = 218.05 \text{ mg}_{NaCN}$$

$$O_3 \text{ req. teorico} = 4.45 \text{ mmol}_{NaCN} \times \left(\frac{1 \text{ mmol } O_3}{1 \text{ mmol}_{NaCN}} \right) = 4.45 \text{ mmol } O_3 \times \left(\frac{48 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} \right) =$$

$$213.6 \text{ mg } O_3$$

$$O_3 \text{ alimen.} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{h}} \times 2.50 \text{ h} = 2500 \text{ mg } O_3$$

$O_3 \text{ exceso} = 2500 \text{ mg} - 213.6 \text{ mg} = 2286.4 \text{ mg } O_3 = 91.46\%$ de exceso sobre lo que se requería a lo teórico.

En esta reacción, un mol de NaCN da un producto de un mol de NaOCN:

$$NaOCN_{formado} = 4.45 \text{ mmol}_{NaCN} \times \left(\frac{1 \text{ mmol}_{NaOCN}}{1 \text{ mmol}_{NaCN}} \right) = 4.45 \text{ mmol}_{NaOCN} \times \left(\frac{65 \text{ mg}_{NaOCN}}{1 \text{ mmol}_{NaOCN}} \right) =$$

$$289.25 \text{ mg}_{NaOCN}$$

Observando la ecuación estequiométrica (ecuación 67) deducimos que, de la reacción;
un mol de NaCN da como producto un mol de O_2 :

$$O_2 \text{ formado} = 4.45 \text{ mmol}_{NaCN} \times \left(\frac{1 \text{ mmol } O_2}{1 \text{ mmol}_{NaCN}} \right) = 4.45 \text{ mmol } O_2 \times \left(\frac{32 \text{ mg } O_2}{1 \text{ mmol } O_2} \right) =$$

$$142.4 \text{ mg } O_2$$

$$\text{NaCN sin reaccionar} = \text{NaCN alimentado} - \text{NaCN transformado}$$

$$\text{NaCN sin reaccionar} = 220.5 \text{ mg} - 218.05 \text{ mg} = 2.45 \text{ mg}_{NaCN}$$

$$\text{Rendimiento} = \text{transformado} / \text{alimentado}$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{4.45 \text{ mmol}_{NaCN}}{4.5 \text{ mmol}_{NaCN}} = 0.989 \times 100 = 98.9\%$$

Balance total:

$$\text{Reactante} = \text{producto} + \text{no reacciona} + \text{exceso}$$



$$220.5 \text{ mg} + 2500 \text{ mg} = 289.25 \text{ mg} + 142.4 \text{ mg} + 2.45 \text{ mg} + 2286.4 \text{ mg}$$

$$2720.5 \text{ mg} \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 2720.5 \text{ mg} \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right)$$

$$2.72 \times 10^{-5} \text{ kg} = 2.72 \times 10^{-5} \text{ kg}$$

Tabla 9*Comparación de resultados a nivel laboratorio y el reactor de detoxificación*

Datos analizados	Laboratorio	Reactor
Tiempo (s)	3600	9000
Concentración inicial (mg/l)	220.5	220.5
Ozono suministrado (mg)	1000	2500
Exceso de ozono (mg)	928	2286.4
NaOCN producido (mg)	97.5	289.25
O ₂ producido (mg)	48	142.4
Concentración final (mg/l)	147	2.45
Rendimiento (%)	33.33	98.9

Los datos consignado en la **tabla 9**, son resultados en los diferentes experimentos que se ha realizado, solo resaltar que; en el reactor se obtuvo mejor rendimiento que en el laboratorio puesto que el reactor estaba mejor acondicionado para la detoxificación, la diferencia que cambia todo es el tiempo, ya que en el reactor se trabajó 2 horas y media y en el laboratorio 1 hora, pero si hacemos una comparación en una sola hora en los dos experimentos, veremos que también es más eficiente en el reactor ya que el dato obtenido dentro de una hora en el reactor es de 88.2 mg/l (ver tabla 15) de concentración de cianuro a diferencia de 147 mg/l en el laboratorio. Los demás datos están más que entendibles en la tabla.

5.3.2. Resultados del experimento en el laboratorio y del circuito de detoxificación del cianuro con ozono a temperatura ambiente y presión normal de 1 atm.

En el laboratorio se realizó con 1 litro de muestra y con una unidad de (ppm), la concentración inicial de la solución madre del NaCN sin ozonificar es:

$$Ci_{NaCN} = \frac{4.5 \text{ ml} \times 10 \text{ ppm}}{10 \text{ ml}} = 4.5 \text{ ppm}$$

Tabla 10

Concentración del cianuro - muestra 1, con una dosificación de ozono al 50% (ppm)

Tiempo (min) = (s)	P ₁ (ppm)	P ₂ (ppm)	P ₃ (ppm)	Promedio
10 min = 600 s	4.2	4.3	4.4	4.3
20 min = 1200 s	4.0	4.2	4.0	4.1
30 min = 1800 s	4.0	4.1	4.0	4.0
40 min = 2400 s	3.8	3.9	3.8	3.8
50 min = 3000 s	3.6	3.9	3.7	3.7
60 min = 3600 s	3.5	3.8	3.4	3.6

Tabla 11

Concentración del cianuro - muestra 2, con una dosificación de ozono al 75% (ppm)

Tiempo (min) = (s)	P ₁ (ppm)	P ₂ (ppm)	P ₃ (ppm)	Promedio
10 min = 600 s	4.3	4.2	4.0	4.2
20 min = 1200 s	4.2	4.1	3.7	4.0
30 min = 1800 s	4.1	4.1	3.7	3.9
40 min = 2400 s	3.9	3.8	3.4	3.7
50 min = 3000 s	3.7	3.6	3.2	3.5
60 min = 3600 s	3.5	3.3	3.1	3.3

Tabla 12*Concentración del cianuro - muestra 3, con dosificación de ozono al 100% (ppm)*

Tiempo (min) = (s)	P ₁ (ppm)	P ₂ (ppm)	P ₃ (ppm)	Promedio
10 min = 600 s	4.1	4.3	4.4	4.3
20 min = 1200 s	4.0	4.2	4.1	4.1
30 min = 1800 s	3.8	4.1	3.9	3.9
40 min = 2400 s	3.6	3.7	3.6	3.6
50 min = 3000 s	3.3	3.4	3.5	3.4
60 min = 3600 s	3.0	3.1	3.0	3.0

Tabla 13*Determinación de la constante de velocidad de cada muestra.*

(k) de la m01 a 3600 seg	0.00002 mmol ⁻¹ *L.seg ⁻¹ (orden 2)
(k) de la m02 a 3600 seg	- 0.00009 (seg ⁻¹) (orden 1)
(k) de la m03 a 3600 seg	- 0.0004 mmol/seg.L (orden 0)
(k) del reactor a 9000 seg	- 0.0005 mmol/seg.L (orden 0)

Explicación fundamentada de la tabla 10, 11, 12 y 13.

Los datos que se muestran en la tabla 10, 11 y 12 han sido determinados en un laboratorio con los equipos necesarios, la experimentación fue realizada a una temperatura ambiente 25°C y presión normal de una atmosfera, pero con diferentes cantidades de dosificación del ozono como se hace mención en la tabla, con 50%, 75% y 100% de Ozono.

Se puede apreciar las concentraciones del NaCN con las tantas pruebas que se hizo con un rango de tiempo de 10 minutos, con tres muestras y dentro de ello otras tres pruebas en diferentes tiempos (10, 20, 30, 40, 50 y 60 min) por 3600 segundos.

La tabla nos ayudará a determinar el orden de reacción y la constante de velocidad, que son los datos muy importantes para nuestra ecuación de velocidad de reacción. Para la gráfica a realizar se determinó el tiempo en segundos y para determinar el orden de la reacción se hará de acuerdo a la tabla 4 de Cinética de reacciones, donde nos explica la ecuación que se debe tomar para cada orden y cada ecuación integrada es similar a una ecuación de la recta lineal ($y = mx + b$), también se puede verificar la pendiente y las unidades respectivas.

Prosiguiendo, se realiza un promedio de las concentraciones en cada muestra de las pruebas realizadas (muestra1, muestra2 y muestra3), y con cada una de ellas realizar los respectivos gráficos en el programa de la hoja del Excel. Para ello se grafica para un orden cero que no depende de la concentración, luego para el primer orden que es el logaritmo natural de la concentración y al final para el segundo orden que es la inversa de la concentración, y para realizar la gráfica se selecciona los datos a graficar (concentración vs tiempo), para cada una de las muestras.

En la ecuación de la recta del grafico están las respuestas que queremos, uno de ellos el R^2 (coeficiente de determinación) y entre más cercano a uno es mejor y más confiable en nuestro modelo matemático, el otro dato importante es la pendiente que es igual a la constante de velocidad de nuestra reacción (k), para determinar la constante se utilizó la ecuación de la tabla 4 de las ordenes de reacción para luego reemplazar los datos y obtener los resultados de los constantes de velocidad de cada prueba de las muestras.

Todos los gráficos realizados dan un R^2 más aproximados a 1 en diferentes ordenes, en la muestra 1 con 50% de ozono su R^2 más próximo a 1 es en el segundo orden, en la muestra 2 con 75% de ozono su R^2 más próximo a 1 es en el primer orden y en la muestra 3 con 100% de ozono su R^2 más próximo a 1 es en el orden cero; cuando más cerca a uno es más ajustado al modelo matemático que necesitamos de cada grafica lineal exponencial representativa. Pero en este caso escogemos el orden de la muestra 3, o sea el orden 0; si bien es claro que el más próximo a 1 de las tres muestras es de orden 2 (muestra01) con $R^2=0.9938$ y la muestra 3 tiene $R^2=0.9863$ y escogemos esta última es porque, en la muestra03 la detoxificación del cianuro es más eficaz que en las demás muestras, bajando así hasta un 3ppm de concentración de cianuro y a medida que va bajando el orden de reacción va ser siempre de orden cero y jamás de otros órdenes. Así como podemos comprobar con su constante de velocidad de cada gráfica con la constante de velocidad del experimento que hizo en el reactor, en la muestra 03 su (k) es -0.0004 y es casi igual con el del reactor. Por ende, nuestra ecuación será de orden 0 porque lo que más nos importa es la eliminación del cianuro.

Los cálculos en la hoja de Excel se pueden ver en los anexos (tabla 24, 25 y 26).

Tabla 14*Resultados finales de la cinética química del NaCN*

Muestra	Tiempo de reacción (s)	Constante de velocidad	Velocidad de la reacción mmol/seg.L
M01	600	0.000017(mmol ⁻¹ *L.s ⁻¹)	0.0000009
	1800	0.000015(mmol ⁻¹ *L.s ⁻¹)	0.00000096
	3600	0.000015(mmol ⁻¹ *L.s ⁻¹)	0.0000012
M02	600	- 0.00011 (s ⁻¹)	- 0.000027
	1800	- 0.00008 (s ⁻¹)	- 0.000020
	3600	- 0.00009 (s ⁻¹)	- 0.000026
M03	600	- 0.00033 (mmol/L.s)	- 0.0003*t
	1800	- 0.00033 (mmol/L.s)	- 0.0003*t
	3600	- 0.00042 (mmol/L.s)	- 0.0004*t

Explicación fundamentada de la tabla 14.

Después de determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad, se tiene que determinar la velocidad de reacción del compuesto cianurada con el ozono.

En la tabla 14, se puede ver los resultados de la velocidad de reacción en cada intervalo del tiempo que se realizó, se hizo tres muestras dentro de ellos 6 pruebas en cada una con un tiempo de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 en total 3600 segundos, en cada cambio de tiempo se determina con que velocidad está reaccionado sabiendo que el rango del tiempo es de 10 minutos y en cada punto se ve la velocidad con que está reaccionando.

Pero antes de determinar la velocidad de reacción se debe tener la ecuación de la velocidad de reacción, y gracias a la gráfica y los datos determinados podemos deducir que la ecuación de velocidad es como sigue:

$$v = -k[\text{NaCN}]^0[\text{O}_3] \quad (71)$$

Empezamos de la ecuación general sabiendo que es de orden cero respecto a la [NaCN] y su molecularidad es bimolecular ya que son dos reactivos con el [O₃] también, como el principal elemento reductor del efluente cianurada.

El ozono, cuando este sea aumentado con un rango continuo desde una concentración mínima hasta a una concentración al tope, es una recta con un orden de reacción igual a cero, pero si la concentración del ozono va ser continuo y al 100% de su concentración, es paralelo al eje x y no tendrá un orden de reacción. Con lo que concluimos que la [O₃] es de orden cero o no tiene un orden de reacción, cualquiera que sea; la ecuación queda de esta forma:

$$v = -k \times t \quad (72)$$

Tenemos como el tiempo (t) que después de la integración de la ecuación principal con orden cero resulta multiplicando con el tiempo. Reemplazando con el dato de mayor rendimiento, tomaremos como ejemplo de la mO₃ con un tiempo de 3600 segundos y la velocidad de reacción a ese tiempo será:

$$v = 0.0004 \frac{\text{mmol}}{\text{l. seg}} \times t = \text{ppm. seg} \quad (73)$$

Nuestra velocidad es un número negativo por lo que se deduce que la concentración del NaCN disminuye al pasar el tiempo, pero como se ve en el resultado la velocidad con que reacciona para la detoxificación es lenta.

Los cálculos en la hoja del Excel se pueden ver en lo anexos con todos los decimales como Excel considera.

Tabla 15*Detoxificación final del cianuro en el circuito con el 100% de ozono*

Detoxificación final del cianuro en el circuito con el 100% de ozono				
ozono				
Muestreo	Tiempo (min/seg)		Concen. (ppm/mg.l)	
P01	0	0	4.5	220.5
P02	10	600	3.8	186.2
P03	20	1200	3.3	161.7
P04	30	1800	2.8	137.2
P05	40	2400	2.4	117.6
P06	50	3000	2.1	102.9
P07	60	3600	1.8	88.2
P08	70	4200	1.5	73.5
P09	80	4800	1.3	63.7
P10	90	5400	1.1	53.9
P11	100	6000	0.9	44.1
P12	110	6600	0.7	34.3
P13	120	7200	0.4	19.6
P14	130	7800	0.2	9.8
P15	140	8400	0.1	4.9
P16	150	9000	0.05	2.45

Explicación de la tabla 15, en el reactor se realizó la detoxificación con una cantidad de 30 litros de efluente cianurada para llegar a la mínima concentración del cianuro como dice en los límites máximos permisibles, tomamos de la muestra diferentes pruebas cada 10 minutos hasta llegar a la concentración deseada respecto al tiempo, una vez llegado al objetivo se tomó el tiempo que fue de dos horas y media. De esa manera determinamos el tiempo de detoxificación, la concentración del cianuro deseado y la cantidad de ozono necesaria hasta lo más mínimo del límite máximo permisible de la concentración del cianuro. Si bien es cierto que

nuestro último dato es 2.45 mg/l de cianuro y no es menor o igual a 1mg/l como dice los LMP, la cuestión es que nuestra bureta no da una lectura menor a 0.05ml en la titulación; es a lo máximo que se pudo llegar y por esa razón nos quedamos en ese dato, pero tenemos la seguridad que llegó a una concentración mucho menor como nos indica en el LMP.

Tabla 16

Resultado del balance del circuito de detoxificación del cianuro

Balance de la experimentación final del circuito				
Sustancias	Cantidad que entra (mg)	Cantidad que reacciona (mg)	Cantidad que resulta (mg)	Rendimiento
NaCN	220.5	218.05	2.45	0.989
O_3	2500	213.6	2286.4	
NaOCN	-----	-----	289.25	
O_2	-----	-----	142.4	

La diferencia es notoria en los resultados de las diferentes pruebas que se hizo en la detoxificación, el rendimiento pasa de 33% al 98% en un tiempo menor a lo determinado y la disminución de la concentración del cianuro también es rápida, la velocidad de la reacción en el reactor es más rápida que en un matraz a mano alzada, pues en una hora la detoxificación era baja a comparación del reactor que en dos horas y media resultó ser más eficiente.

Tratamos al inicio con una concentración de 220.5 mg al final obtuvimos 2.45mg de cianuro, sé que no se llegó al límite máximo permisible que dice el MINAM, porque ya no se podía con la lectura, se necesitaba un equipo más avanzado que lea pequeñas cantidades de concentración.

Tabla 17*Datos de las concentraciones en los tres parámetros y en tiempo total*

Tiempo (min)	Dosificación del ozono (%)		
	50	75	100
10	4.2	4.3	4.1
	4.3	4.2	4.3
	4.4	4	4.4
20	4	4.2	4
	4.2	4.1	4.2
	4	3.7	4.1
30	4	4.1	3.8
	4.1	4.1	4.1
	4	3.7	3.9
40	3.8	3.9	3.6
	3.9	3.8	3.7
	3.8	3.4	3.6
50	3.6	3.7	3.3
	3.9	3.6	3.4
	3.7	3.2	3.5
60	3.5	3.4	3
	3.8	3.4	3.1
	3.4	3.1	3

Los datos en **la tabla 17** son datos de entrada del diseño experimental, es el formato dado para el software de todos los resultados de las concentraciones al detoxificar el cianuro, recalcar que con estos datos se ha determinado en el diseño de bloques que es lo que maneja la investigación realizada para poder analizar la confiabilidad de nuestros resultados.

CAPITULO VI

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

6.1. Análisis de los Resultados y Discusión

Haciendo un análisis profundo de los resultados de la parte experimental, se menciona:

Hoy en día existen muchos métodos de determinar la concentración de cualquier elemento, algunos equipos de avanzada tecnología que nos pueden dar los resultados en cuestión de segundos, pero realizamos con método común (integral) y práctico en el programa de cálculo en la hoja de Excel, que es más fácil de determinar las respuestas que necesitamos.

Se puede ver en la **tabla 10, 11 y 12** todos los resultados de la parte experimental que se hizo, la detoxificación del cianuro con el ozono con una concentración inicial del cianuro de sodio de 4.5 ppm que es igual a mmol/l o también 220.5 mg/l que también es igual a ppm.

En la **primera muestra**, se realizó con diferentes tiempos de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos con una dosificación del ozono del 50% al 100% que es igual a 500 mg/h, pasando cada 10 minutos se hace el análisis de la concentración titulando con el Nitrato de Plata y con un indicador de concentrados (KI).

La concentración inicial con el que se realizó la parte experimental fue con 4.5 ppm o 220.5mg/l, de acuerdo a la tabla se puede ver que no es mucho la disminución de la concentración del cianuro, después de ozonificar por una hora la detoxificación final alcanzada en una hora de cada prueba que se hizo es: P1 3.5 ppm, P2 3.8 ppm y P3 3.4 ppm, se puede observar que solo la prueba tres se redujo más que las otras pruebas desde los 4.5 ppm. La experimentación fue en un ambiente a temperatura ambiente de 25°C.

En la **segunda muestra**, se trabajó en condiciones normales a temperatura ambiente con los mismos tiempos de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos por una hora con una concentración inicial de 4.5 ppm.

La dosificación del ozono fue al 75% del 100% que es igual a 750 mg/h de ozono, en cada 10 minutos se hace el análisis con su respectiva titulación y determinar la concentración que tiene el efluente, también la disminución de la concentración no es muy rápida que digamos en las pruebas realizadas se puede notar después de pasar una hora de detoxificación, la disminución de la concentración en la prueba uno es 3.5 ppm, en la prueba dos 3.3 ppm y en la prueba tres 3.1 ppm. Solamente en la prueba tres se puede notar una buena disminución del cianuro con una diferencia de 4.5 a 3.1 ppm dentro de una hora.

En la **tercera muestra**, con las mismas condiciones y con los mismos rangos de tiempo 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos y con tres pruebas diferentes en los mismos tiempos, se hizo la ozonificación con una dosificación al 100% de ozono, que es igual a 1000 mg/h.

Partiendo desde 4.5 ppm de concentración inicial, en las pruebas realizadas se obtuvieron: prueba uno 3.0, prueba dos 3.1 y prueba tres 3.0 ppm respectivamente, se puede observar que tampoco no hay mucha diferencia en la disminución de la concentración del cianuro con las demás muestras, la prueba uno y tres son las que menos disminuyeron dentro de los 3600 segundos, pero en los promedios se puede ver que en cada dosificación de las diferentes muestras hay una disminución de la concentración del cianuro ($m_0=4.5$, $m_1=3.6$, $m_2=3.3$ y $m_3=3.0$) hay una eliminación lenta pero notable por el porcentaje del ozono.

En la tabla 10 se puede verificar las **constantes de velocidad**, se pudo determinar para cada tiempo de análisis su constante de velocidad, pero en la tabla se muestra la constante después de una hora de reacción.

- En la primera muestra tenemos un k de $0.00002 \text{ L/seg.mmol}$ dentro de una hora de reacción del cianuro con el ozono, que pertenece a una reacción de orden 2 con un signo positivo por lo que la recta está en forma descendente.
- En la segunda muestra tenemos un k de $-0.00009 \text{ seg}^{-1}$ en 3600 segundos de reacción del cianuro con el ozono, perteneciente a una reacción de primer orden.
- En la tercera muestra tenemos un k de $-0.0004 \text{ mmol/seg.L}$ en los 60 minutos de reacción del cianuro con el ozono, que pertenece a una reacción del orden cero y que también es el orden perteneciente a nuestro modelo cinético.
- El último constante pertenece al experimento que realizamos en el reactor, con $k = -0.0005 \text{ mmol/seg.L}$ dentro de los 9000 segundos en que se realizó, y que pertenece también al orden cero en la ecuación cinética y mientras la concentración disminuya más el orden de reacción siempre será cero.

Según los gráficos realizados las constantes de velocidad son diferentes en cada muestra, y la razón de esto, es que el R^2 en cada gráfico se aproxima más a la unidad en distintos ordenes de reacción, como la muestra 1 que pertenece al segundo orden y ahí su R^2 es mayor, la muestra dos pertenece al primer orden porque su R^2 es mayor que los demás y la muestra 3 es de orden cero porque tiene un R^2 mayor que otros.

Para ver los resultados de k en cada punto de análisis, se puede ver los detalles en los anexos en la hoja de Excel.

Entonces podemos decir que la detoxificación del cianuro:

Partiendo desde la concentración inicial de 4.5 ppm que es igual para todas las muestras a realizar y en las mismas condiciones, no hubo un cambio en la concentración inicial por el buen almacenamiento del efluente.

En la primera muestra por una hora la disminución del cianuro fue de 4.5 a 3.4 ppm un 24.44% de reducción a condiciones normales con una dosificación del ozono al 50%, no es tan rápida la detoxificación del cianuro ya que en mg/l es una cantidad muy pequeña que disminuye.

En la segunda muestra tenemos una disminución de 4.5 a 3.1 ppm que podría decirse que fue una de las pruebas que más ha disminuido con un 31.11% de reducción de cianuro con una dosificación de ozono al 75%, pero aún falta para el propósito que tenemos, aun la velocidad de eliminación es muy baja.

En la tercera muestra la disminución ha sido casi similar a la muestra dos, ya que la menor reducción en las pruebas ha sido 3.0 ppm con un porcentaje igual de 33.33% de disminución.

Por ende, se tiene que hacer una detoxificación del efluente a mayor tiempo para poder llegar a la concentración del cianuro que se exige en la normativa del medio ambiente de límites máximos permisibles.

En la **tabla 14** podemos ver los resultados de la constante de velocidad y la velocidad de reacción, los datos mostrados son de algunas reacciones de un determinado tiempo y todos los resultados se puede ver en los anexos. Se dará a conocer las mayores velocidades de cada muestra:

- En la primera muestra de una reacción de segundo orden, en una de las pruebas se tiene la mayor velocidad de reacción que es 0.0000011 mmol/seg.L en un tiempo de 1200 segundos con una constante k de 0.000018 L/seg.mmol a condiciones normales. A pesar de que en la prueba es la más alta en velocidad, para nuestro objetivo sería mucho mejor una más alta en velocidad.

- En la segunda muestra de una reacción de primer orden, a condiciones normales tenemos que, en una de las pruebas en el tiempo de 600 segundos con un k igual a 0.00011 seg^{-1} , se tiene la velocidad con un dato de $0.000027 \text{ mmol/seg.L}$ que es la más alta en la respectiva muestra.
- En la tercera muestra de una reacción de orden cero, en una de las pruebas la velocidad más alta es $0.00038 * t \text{ mmol/seg.L}$ con su k respectiva que es $0.00038 \text{ mmol/seg.L}$, en un tiempo de 2400 segundos. Podemos notar que la velocidad aumenta al paso de que la concentración disminuye.

Cabe recalcar que los datos escritos no están en signo negativo ya que solo significa que la concentración de cianuro de dicho efluente está decreciendo y en la resolución de Excel va con signo negativo.

Un dato importante, “**el orden de la reacción**”; se realizó la gráfica correspondiente de cada muestra y en el gráfico nos da el resultado del orden en que está la concentración a reaccionar, en las tres muestras realizadas el orden de reacción es diferente, pero tomamos como referencia a la de la muestra 3 ya que la eliminación del cianuro es más alta, por lo que se deduce que es de orden 0 en la concentración del NaCN y en la concentración del O_3 su orden es cero ya que es una recta bien definida o también no va tener un orden de reacción ya que es una recta paralela al eje “x” y es constante, así que el orden de reacción global será los mismo igual a 0; por tanto tendremos un modelo cinético de orden cero y la ecuación de velocidad queda así:

$$-v_{NaCN} = k * t \quad (74)$$

Se tiene k , que es la constante de velocidad y el valor se tiene en la gráfica (0.0004).

En la tabla 16 tenemos el balance del circuito de detoxificación final, de acuerdo a la ecuación general del cianuro de sodio con el ozono; tanto los reactivos como los productos tienen una cantidad numérica de salida o de entrada y también estequiométricamente la reacción se da como sigue: 49 g/mol de NaCN reacciona con 48 g/mol de O_3 para dar un producto de 65 g/mol de NaOCN y 32 g/mol de O_2 , así tenemos un equilibrio de moles en la ecuación.

En el circuito tenemos una mejora en el rendimiento de detoxificación del cianuro de lo que era en el laboratorio manualmente, con un resultado de 98.9% a lo que era un 33.33%

Nota importante:

En la detoxificación del cianuro con el ozono, no se realizó con ningún catalizador o sea no se suministró ninguna sustancia que aumente la velocidad de reacción química; por lo tanto, un ion cianuro CN^- se convierte en un ion oxocianato o cianato OCN^- y que ciertamente este último es menos contaminante para el medio ambiente.

La reacción del cianuro de sodio con el ozono es una reacción de simple sustitución o una reacción simple, que estequiométricamente se da en una sola expresión con un intercambio de elementos para unirse a otro elemento. La reacción transcurre en una sola etapa por lo que la reacción es una reacción elemental, y además es una reacción homogénea por que el ozono se va mezclar con efluente y al final se convertirán en una sola fase que es acuosa.

La primera detoxificación se hizo en un laboratorio manualmente, el efluente dentro de un matraz y ahí se introduce el ozono y se agita con la mano, la reacción no va ser ciertamente constante por muchos factores, como por ejemplo la abertura que tiene el matraz y un porcentaje de ozono se puede escapar por la abertura y no va ver una mezcla completa.

La última detoxificación se hizo en un circuito, con una gran cantidad de efluente y no era manual sino era controlado por una motobomba que hace circular el efluente con el ozono

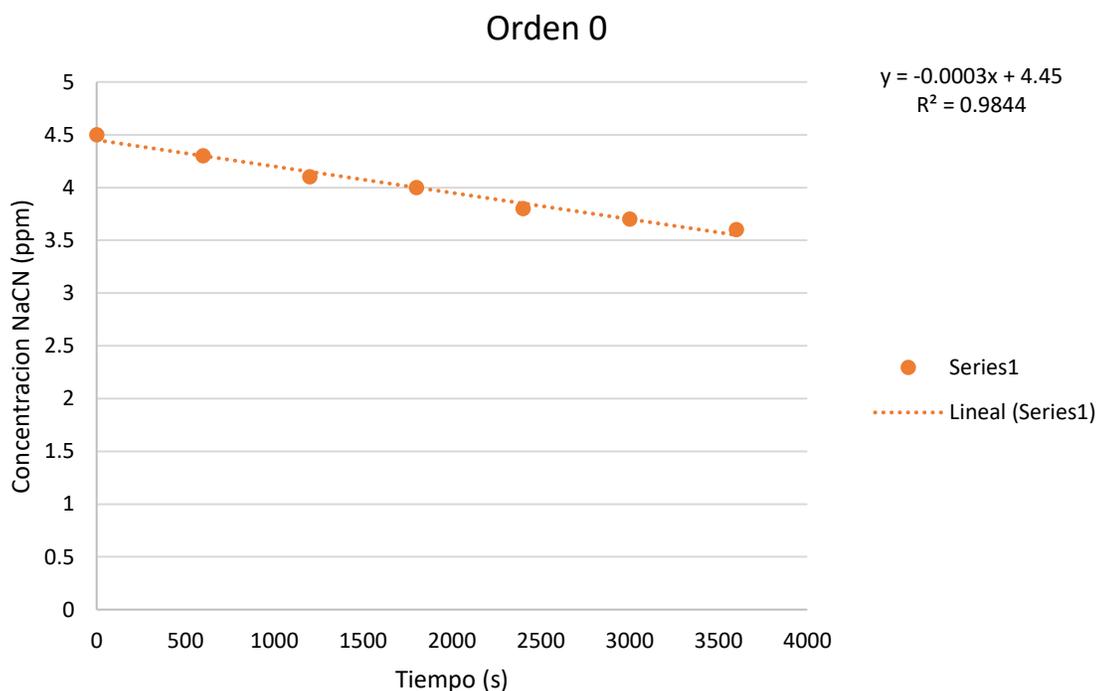
por el tiempo que uno desea, además con un mezclador que hace que el ozono y el efluente se aún más homogénea, además de un Venturi que succiona el ozono constantemente.

La detoxificación del cianuro en el circuito ha sido laborada en el exterior, a plena luz del día para una mejor visualización, después del tiempo óptimo de detoxificación se realizó el respectivo análisis del efluente tanto en el laboratorio de nuestra experimentación y además se envió al laboratorio LAS (Laboratorios Analíticos del Sur) de Arequipa para tener los resultados exactos y comprobados de la concentración del cianuro en el efluente. (ver anexo 14 y 15)

6.2. Imágenes de los Resultados

Figura 10

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 01 (prueba 01) con una dosificación de ozono al 50% (500 mg/h).

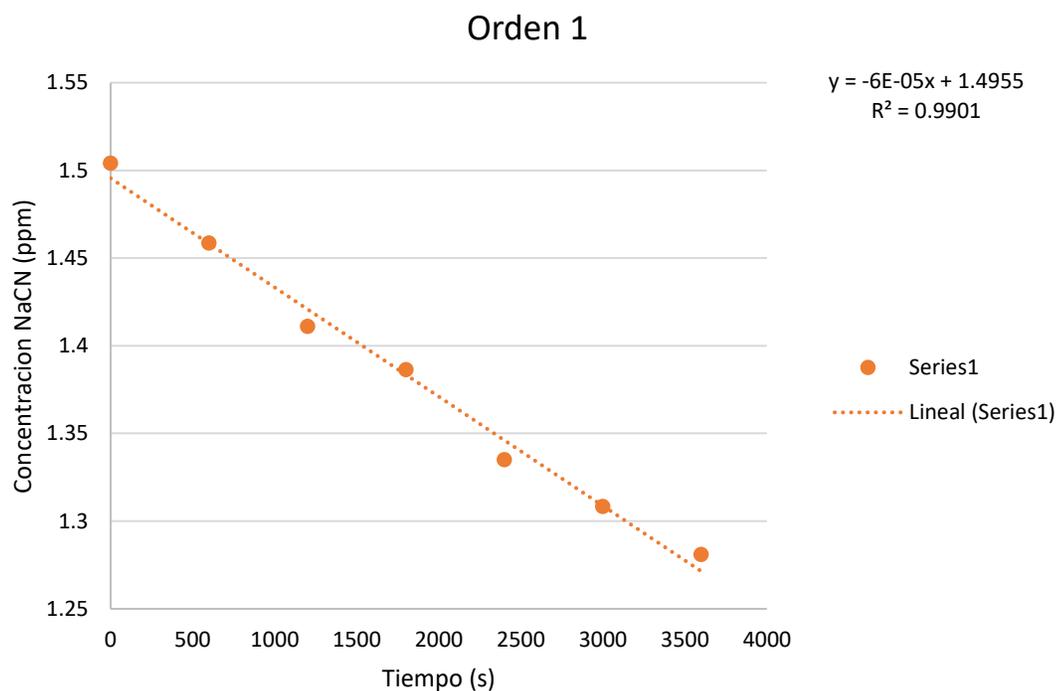


6.2.1. Análisis del gráfico 10:

Después de sacar un promedio de las concentraciones de cada prueba realizada, se hizo su respectivo gráfico, esta imagen muestra la línea recta para una orden cero ($[\text{NaCN}]$ vs t) y según la ecuación de la recta $y = ax + b$, “a” es la pendiente y que también es igual a la constante de velocidad (k) en este caso es -0.0003 , su coeficiente de determinación es 0.9844 ; que cuando más cerca a uno es más confiable nuestros datos para determinar.

Figura 11

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 01 (prueba 02) con una dosificación de ozono al 50% (500 mg/h).



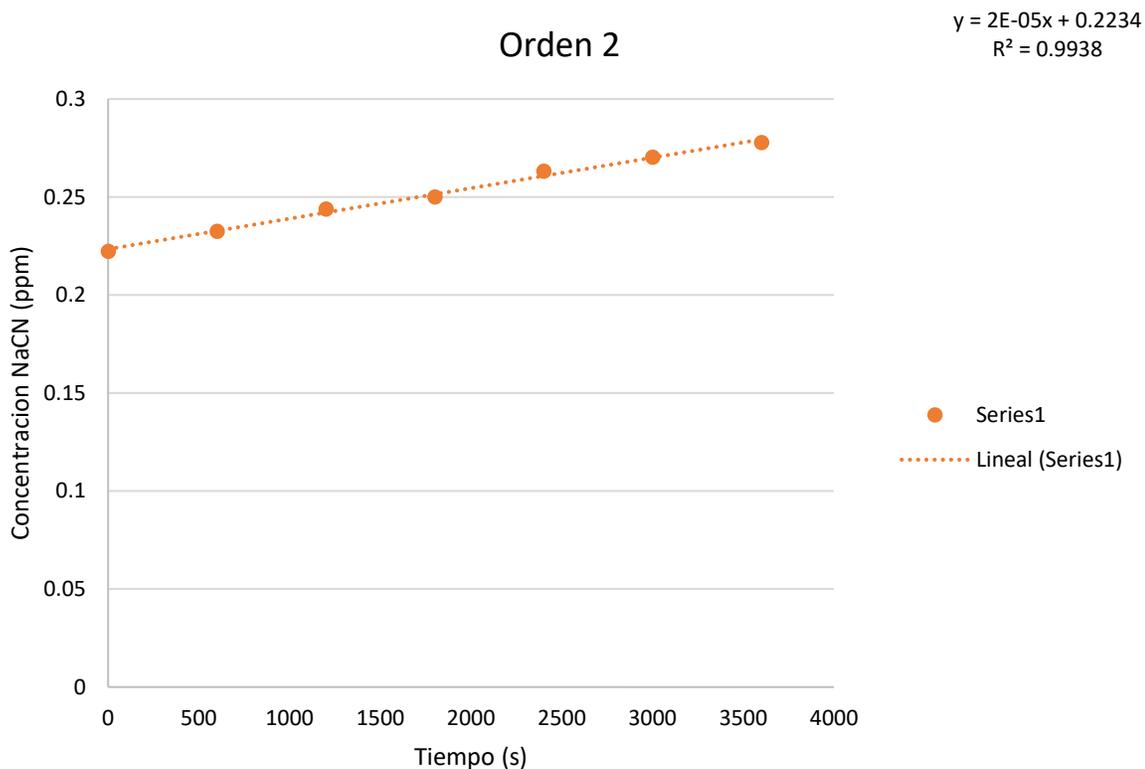
6.2.2. Análisis del gráfico 11:

En el gráfico se tiene una línea recta para un primer orden u orden 1 y se saca el log. natural de la concentración para luego graficar ($\ln[\text{NaCN}]$ vs t) y según la ecuación de la recta $y = ax + b$, “a” como la pendiente de la recta es igual a la (k) constante de velocidad con un

valor de -0.00006 y lo más importante, el coeficiente de determinación es 0.9901 este resultado se acerca más a la unidad que del anterior gráfico por lo que puede ser más confiable el dato.

Figura 12

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 01 (prueba 03) con una dosificación de ozono al 50% (500 mg/h).



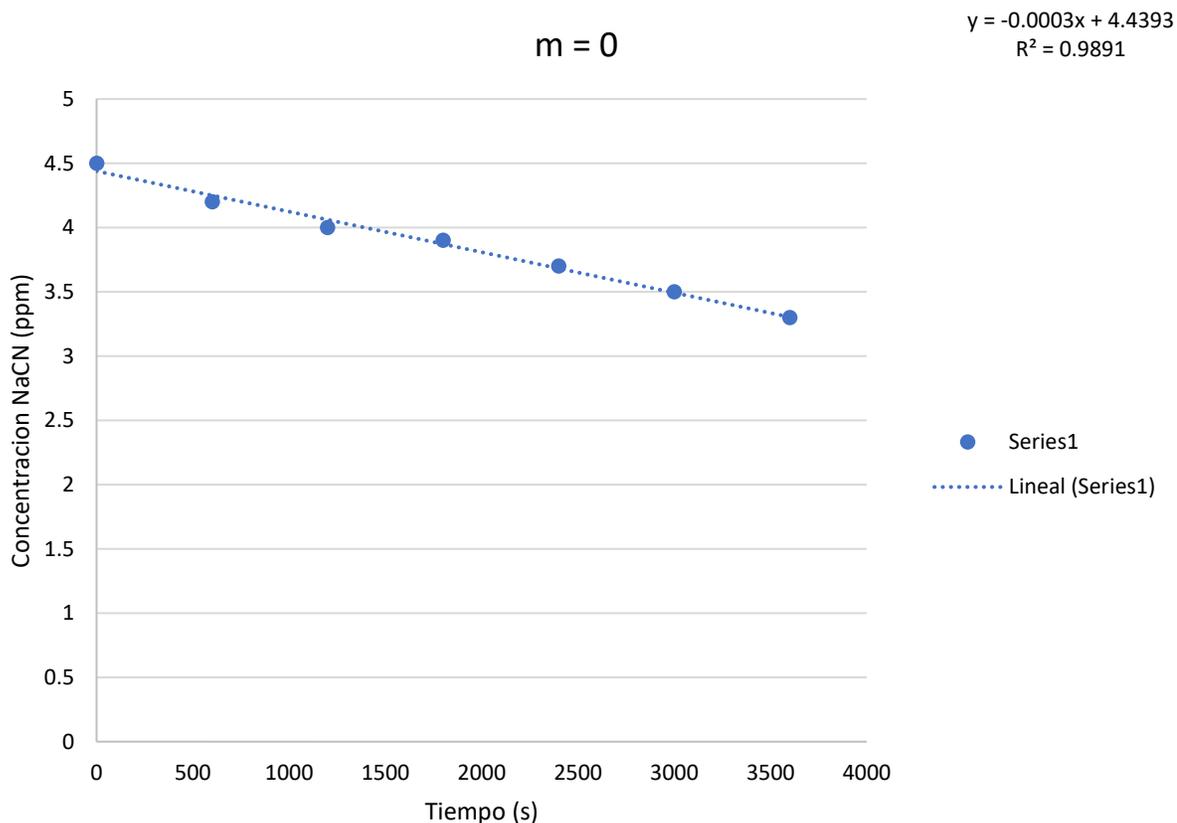
6.2.3. Análisis del gráfico 12:

La línea recta dada en la gráfica representa a una ecuación de segundo orden u orden 2, en esta parte se tiene que sacar la inversa de la concentración para luego graficar ($1/[NaCN]$ vs t), lo más importante es que la línea recta tiene un coeficiente de determinación más cerca a uno que es 0.9938 más que a cualquier otra gráfica; por ende, se podría deducir que nuestra ecuación es de orden 2 con una constante de velocidad (k) igual a 0.00002 siendo positivo como dice la

ecuación de segundo orden. Pero esperemos los resultados de los demás gráficos y también la efectividad de la eliminación del cianuro.

Figura 13

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 02 (prueba 01) con una dosificación de ozono al 75% (750 mg/h).

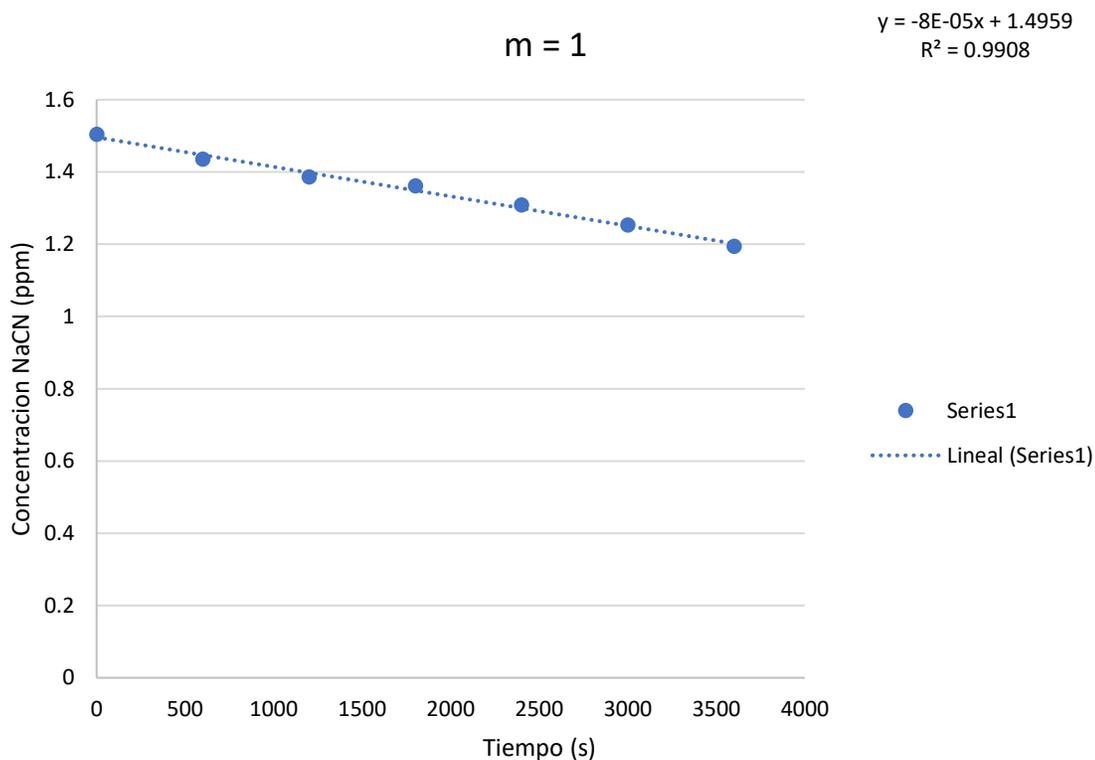


6.2.4. Análisis del gráfico 13:

En esta imagen los puntos no se encuentran tan ordenados en la recta y esta línea recta es para una orden cero ($[NaCN]$ vs t) y según la ecuación de la recta $y = ax + b$, “a” es la pendiente y que también es igual a la constante de velocidad (k) en este caso es -0.0003 , su coeficiente de determinación es 0.9891 cerca de la unidad y el dato es mayor en poco a la prueba 01 de la muestra uno.

Figura 14

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 02 (prueba 02) con una dosificación de ozono al 75% (750 mg/h).

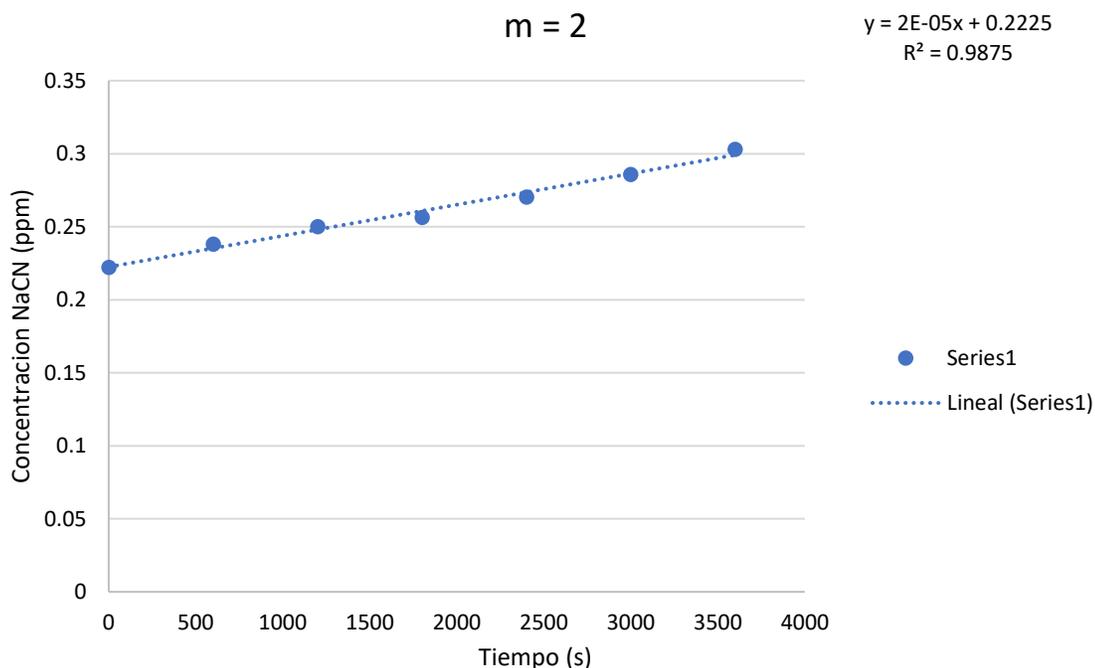


6.2.5. Análisis del gráfico 14:

Los puntos en la recta casi están ordenados y la dirección decrece, cuando la concentración disminuye también la recta decrece hacia el eje “x”, para graficar se saca el logaritmo natural de la concentración ($\ln[\text{NaCN}]$ vs t) como indica la ecuación de primer orden, se tiene un coeficiente de determinación de 0.9908 y es la que más cerca está a la unidad de todas las pruebas de la muestra dos, podemos decir en este caso que es de orden uno la ecuación de velocidad que también en esta muestra la eliminación del cianuro ha sido mayor que de la muestra 01, la ecuación tiene la k de -0.00008.

Figura 15

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 02 (prueba 03) con una dosificación de ozono al 75% (750 mg/h).

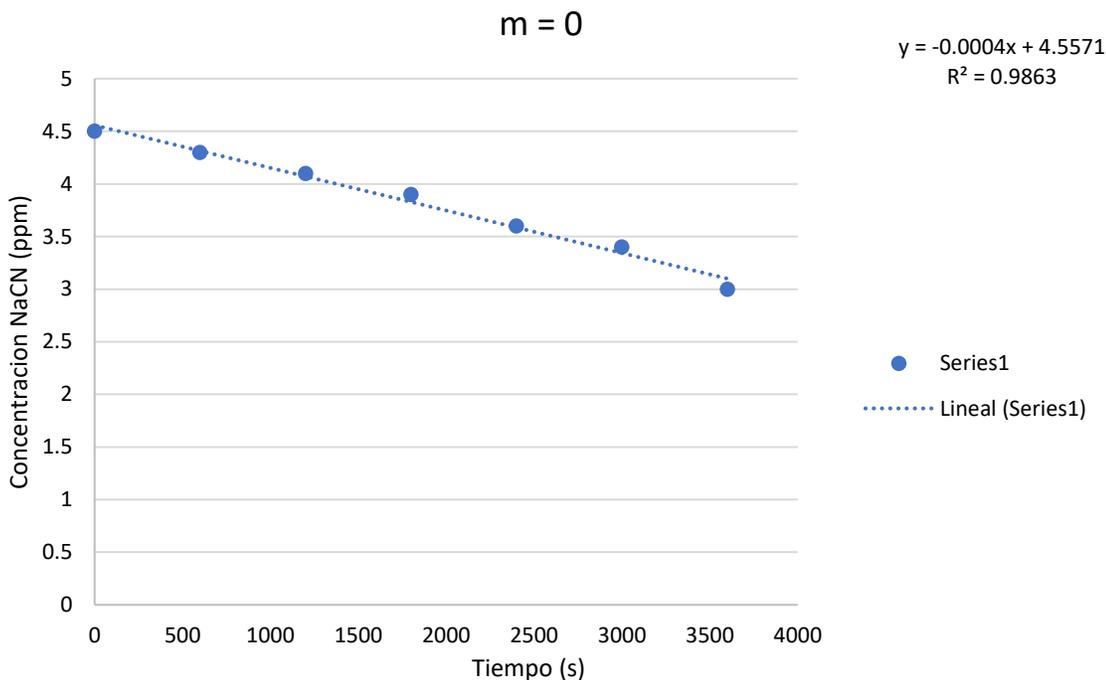


6.2.6. Análisis del gráfico 15:

En este caso la línea recta crece y los puntos están un poco menos ordenados que los anteriores, sacando la inversa de la concentración ($1/[NaCN]$ vs t) es por la que la línea de la recta crece, pero viendo el coeficiente de determinación se puede notar que es menor a los anteriores de esta muestra con un valor de 0.9875 por lo tanto; en este caso ya no es una ecuación de segundo orden como en la muestra 01 por ende queda descartado, y tiene como valor la constante de velocidad de 0.00002 y positivo como menciona la ecuación de k de segundo orden. Podemos notar que en el caso de ordenes vamos bajando y las constantes de velocidad van aumentando (ahí la velocidad de reacción aumenta).

Figura 16

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 03 (prueba 01) con una dosificación de ozono al 100% (1000 mg/h).



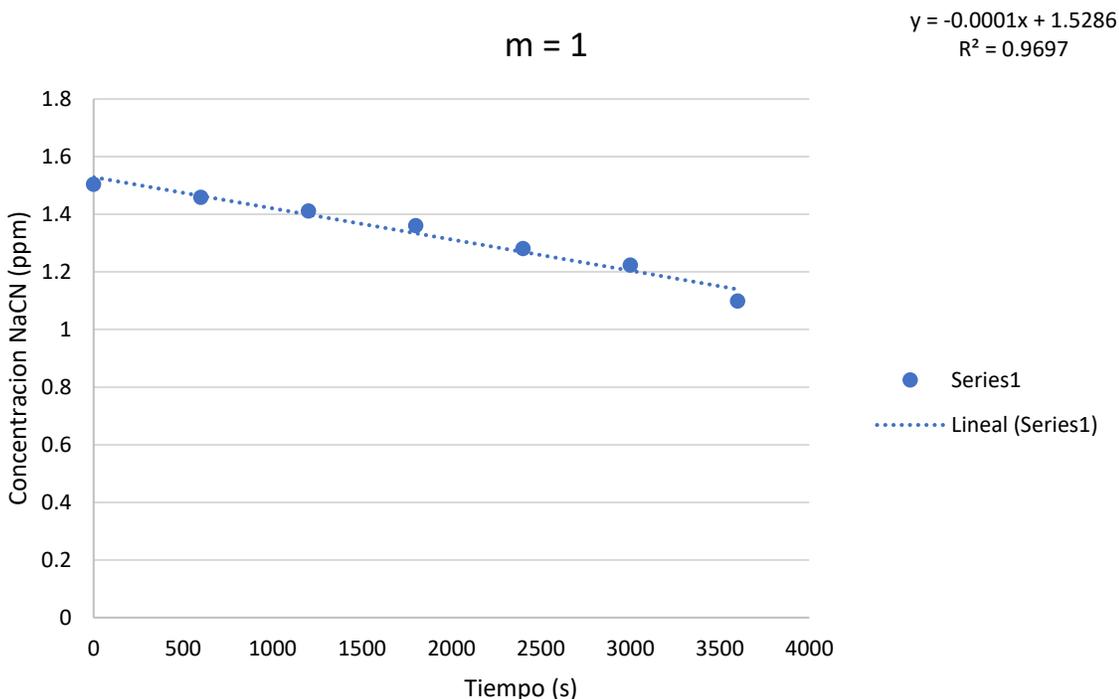
6.2.7. Análisis del gráfico 16:

Los puntos no están bien ordenados y su coeficiente de determinación es 0.9863, la línea recta es de un orden cero ($[\text{NaCN}]$ vs t) y según la ecuación de la recta $y = ax + b$, la pendiente que es igual a la constante de velocidad (k) es igual -0.0004 , la ecuación de orden cero nos menciona que su k es negativa. Pero en este caso el R^2 es la mayor de todas en esta muestra y a la vez es la más baja de todas las muestras (1 y 2), y nuestro modelo cinético va tener el orden de reacción igual a cero ya que en esta muestra la detoxificación del cianuro bajó mucho más que el resto y a la vez tiene mayor constante de velocidad, que eso nos favorece en la eliminación del cianuro de cualquier efluente. A pesar que su R^2 no esta tan próximo a la

unidad, a medida que disminuya la concentración y grafiquemos en todos los órdenes, el orden de reacción siempre será cero y el coeficiente de determinación más próximo a la unidad.

Figura 17

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 03 (prueba 02) con una dosificación de ozono al 100% (1000 mg/h).

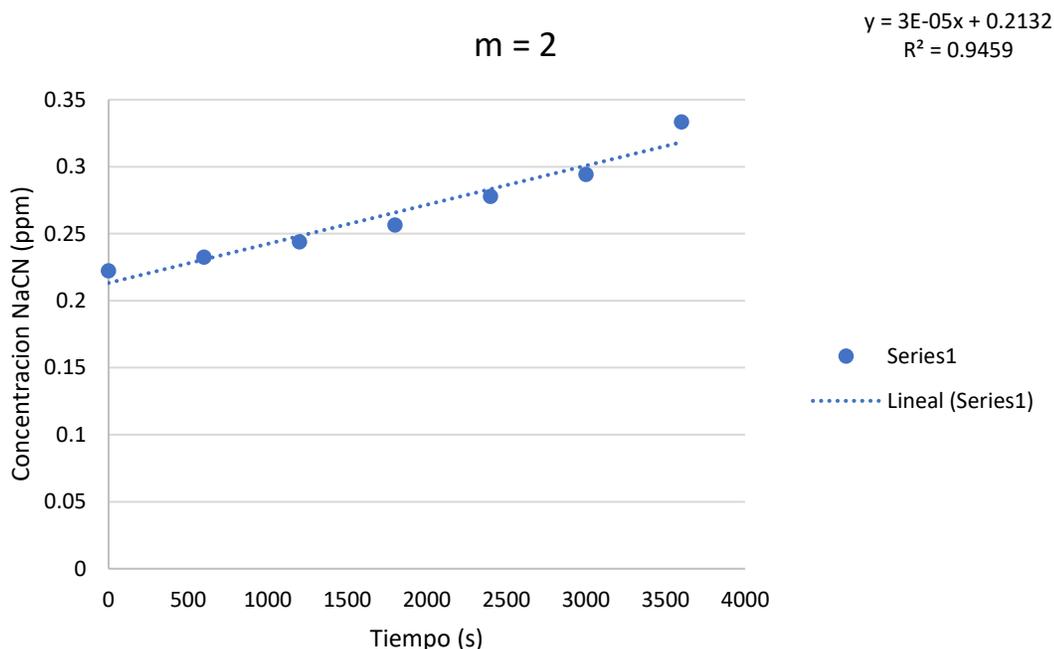


6.2.8. Análisis del gráfico 17:

Es una ecuación de primer orden ($\ln[\text{NaCN}]$ vs t) donde los puntos no dan en la recta y están más desordenados con un coeficiente de determinación de 0.9697 que ciertamente está bajando un poco más en comparación a las demás muestras, según la ecuación de la recta $y = ax + b$; el pendiente que es “a” e igual a la constante de velocidad es -0.0001 que en este caso es mayor a las demás muestras, también la ecuación del primer orden menciona que es negativa su k por lo que desciende la recta.

Figura 18

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la muestra 03 (prueba 03) con una dosificación de ozono al 100% (1000 mg/h).



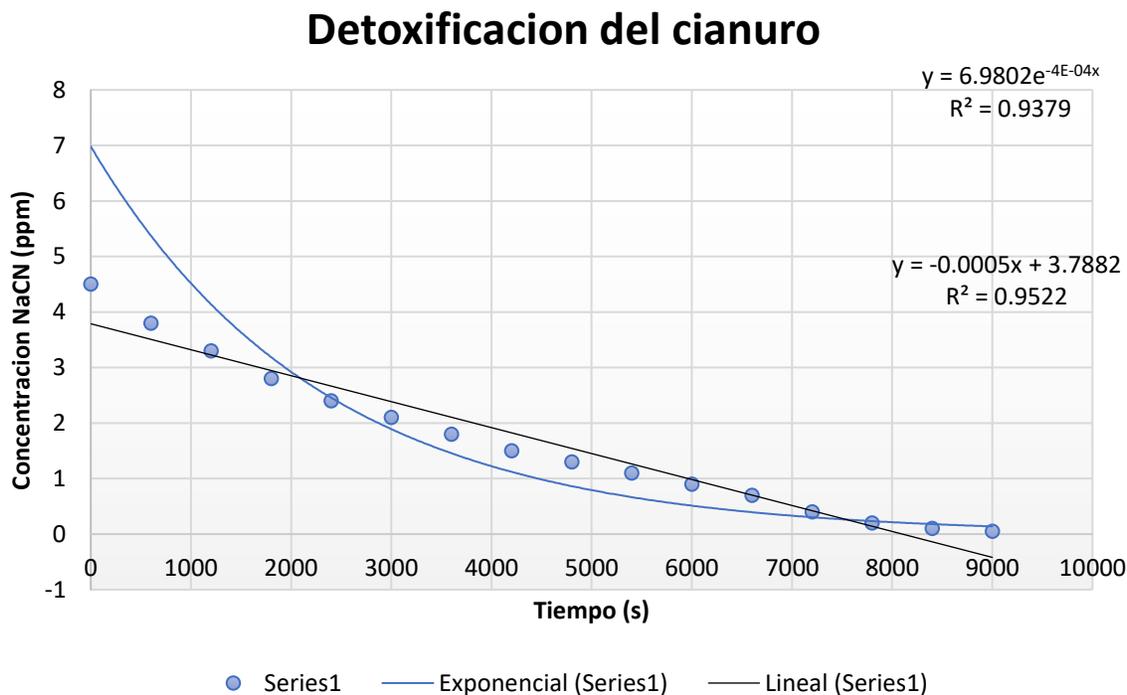
6.2.9. Análisis del gráfico 18:

La ecuación graficada es de segundo orden y se nota que los puntos están demasiado desordenados que las demás rectas y en forma ascendente por la forma de la ecuación de orden 2 ($1/[NaCN]$ vs t) que es la inversa de la concentración, la constante de velocidad (k) es 0.00003 como un dato positivo por la ecuación perteneciente y la más menor en esta muestra, con un coeficiente de determinación 0.9459 que ciertamente es la más baja de todas las anteriores que por ende esta tercera prueba queda descartado totalmente.

Finalmente, igual nos quedamos con la tercera muestra con la explicación ya dada, pero principalmente con la prueba 1 que representa a nuestra ecuación de velocidad con orden cero respecto a la concentración de $[NaCN]$.

Figura 19

Concentración del cianuro de sodio vs el tiempo (datos experimentales), de la última muestra en el reactor con una dosificación de ozono al 100% (1000mg/h).



6.2.10. Análisis del gráfico 19:

En esta gráfica se realiza una línea recta y exponencial, la exponencial nos da la forma en que decrece o se detoxifica la concentración del cianuro y además es la manera correcta de graficar la eliminación del cianuro, pero; el R cuadrado más próximo a nuestra ecuación es del modelo lineal (se trabaja en esa base), la otra está en forma lineal y en este caso nos ayuda a determinar la constante de velocidad y también el orden de la reacción (aquí estamos trabajando con el orden cero, como ya se había determinado) su coeficiente de determinación es 0.9522 y ciertamente está bajando ya que los puntos no están ordenados, pero la k está subiendo que es -0.0005 y eso nos ayuda en la velocidad de la reacción, la detoxificación a mayor velocidad es más eficiente.

Algunas inferencias importantes de los resultados:

- En la experimentación realizado a mano dentro del laboratorio, en la muestra 03 de cada tiempo se obtuvieron mayores velocidades que las demás muestras con una dosificación de ozono al 100% y la máxima velocidad de reacción que se obtuvo en tal muestra es en un tiempo de 3600 segundos con una velocidad de reacción de -0.00042 mmol/L.seg.
- En las muestras 01 y 02 las velocidades de reacción de cada prueba son casi similares (claro está que la velocidad de la muestra uno es menor que de la muestra 02) con una dosificación de ozono al 50% y 75% de 1000 mg/h respectivamente y con menores velocidades que la muestra 03, y la más mínima velocidad es en la muestra 01 en los 600 segundos con una velocidad de 0.0000009 mmol/L.seg con 50% de ozono.
- Según los gráficos determinados, la constante de velocidades (k); para todas las muestras tiene diferentes valores según a su coeficiente de determinación, para la muestra 01 se tiene el valor de k 0.00002 , para la muestra 02 se tiene el valor de k -0.00009 y para la muestra 03 se tiene el valor de k -0.0004 , se puede ver que la constante de velocidad de la muestra tres es más alta que las demás, eso quiere decir que hay mayor velocidad en la reacción de detoxificación del cianuro, entonces el valor a tomar para nuestro modelo cinético será la constante de velocidad de la muestra 03, como la mayor referencia para nuestro objetivo, sabiendo que los demás constantes son mucho menores y deduciendo muy lentos para la reacción, a este resultado se llegó con el 100% de ozonificación.

6.3. Discusión de los resultados según STATGRAPHICS 18

Estadísticamente se deduce los resultados de la parte experimental, y las deducciones sacadas serán de la técnica más conocida como es regresión y correlación lineal. Se va tomar en criterio ciertos puntos para dar el veredicto de la hipótesis, y los puntos para la falsedad o verdad de la hipótesis es tomando en cuenta:

Análisis de varianza: Este análisis nos ha ayudado a comparar las varianzas entre los promedios de las diferentes pruebas realizadas.

Gráfico de probabilidad: A través de este grafico pudimos ver los resultados de cada muestra de que tan ajustados están estos valores a lo largo de una línea recta y que tanto estos puntos o resultados de la muestra puede formar una línea recta ajustada.

Gráfico de intervalos: Nos ayudó a ver los valores mínimos y máximos para cada muestra, teniendo en cuenta su media y los bordes del intervalo que están en la parte superior e inferior en una línea recta.

Grafica de residuos: En este caso no habrá una correlación de datos, la gráfica nos contribuyó a verificar los resultados de la experimentación a que estén alineados en su distribución.

Comparación de modelos alternativos de regresión

Tabla 18

Comparación de modelos alternativos de regresión

Modelo	Correlación	R-cuadrado
Raíz cuadrada-Y	-0.9965	99,30%
Raíz cuadrada-X	-0.9952	99,04%
Logarítmico-Y al cuadrado-X	-0.9864	97,30%
Lineal	-0.9758	95,22%
Raíz cuadrada-Y al cuadrado-X	-0.9687	93,84%
Y al cuadrado raíz cuadrada-X	-0.9666	93,42%
Exponencial	-0.9396	88,29%
X al cuadrado	-0.8869	78,66%
Y al cuadrado	-0.8695	75,60%
Logarítmico-Y raíz cuadrada-X	-0.8504	72,32%
Recíproco-Y al cuadrado-X	0.8020	64,32%
Doble cuadrado	-0.7179	51,54%

Este procedimiento crea un diagrama de dispersión de Detoxificación versus Tiempo. En esta tabla se puede ver los resultados de los datos experimentales después de haber ajustado diversos modelos curvilíneos a estos. Y el modelo que más ajustado es el R – cuadrado lineal con 95.22%, esto es 4.08661% más alto que el modelo exponencial que tiene un valor de 88.29%. el modelo a seleccionar es el R-cuadrado más ajustada para nuestra cinética de detoxificación, es el modelo lineal.

En seguida, planteamos los modelos en forma de ecuación; tanto lineal y exponencial:

$$Y = 185.624 - 1.37452 * X \quad (75)$$

$$Y = e^{(5.8349 - 0.0261203 * X)} \quad (76)$$

Mencionando que, “Y” es la detoxificación de la concentración del cianuro y “X” es el tiempo de la detoxificación.

Figura 20

Representación lineal de la detoxificación del cianuro.

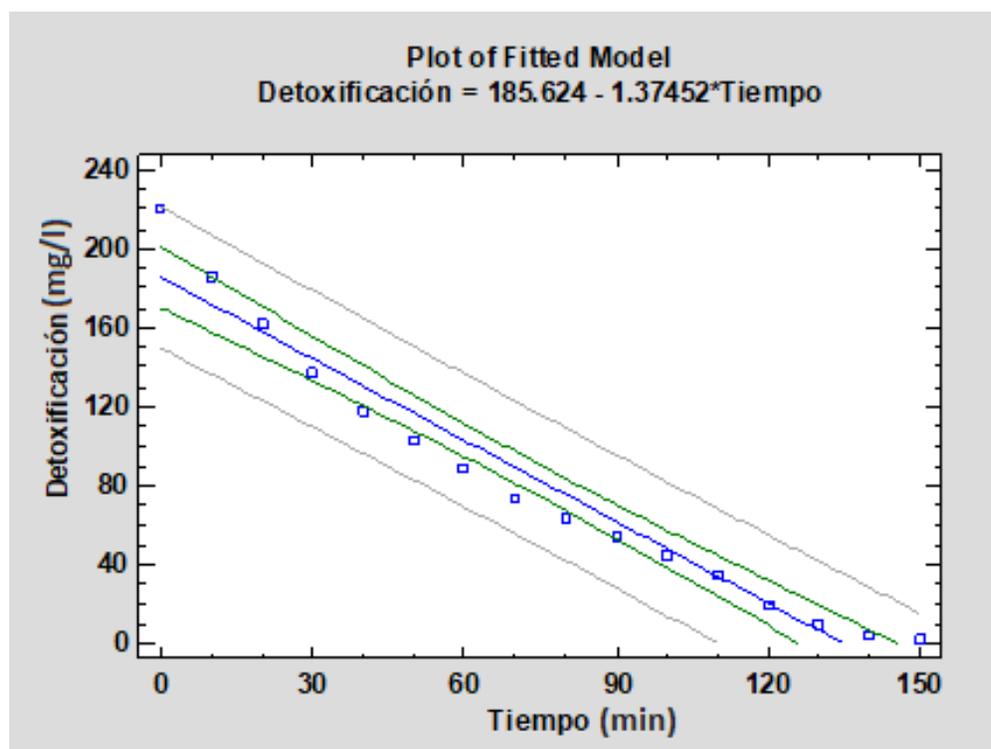
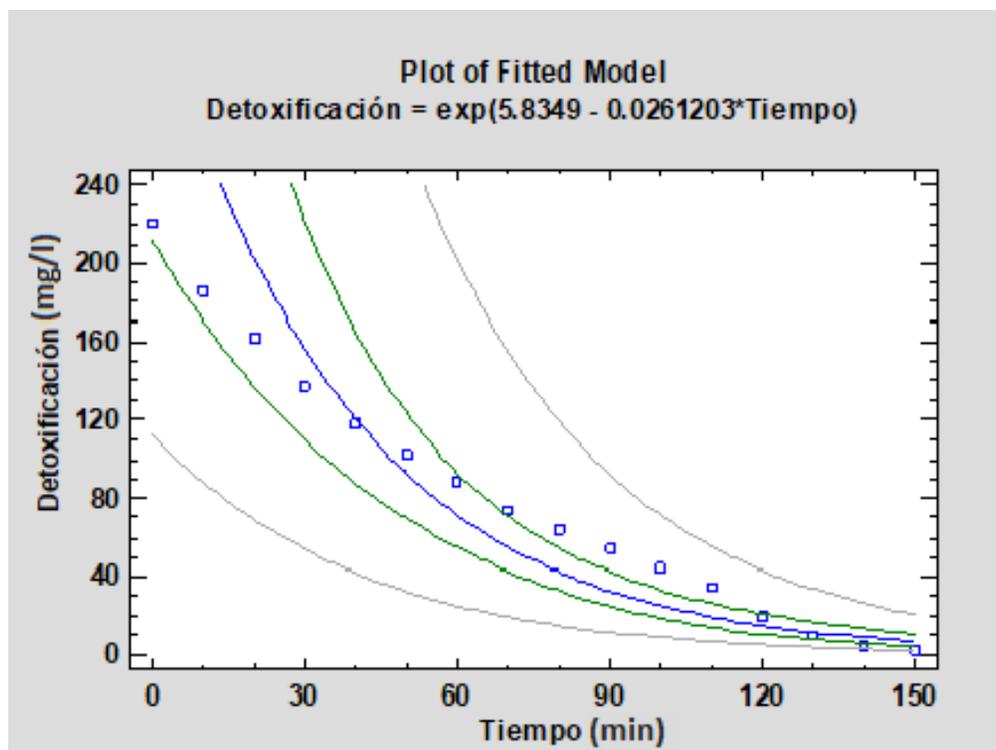


Figura 21

Representación exponencial de la detoxificación del cianuro.



6.4. Verificación de la hipótesis significativo

6.4.1. Hipótesis General

“La detoxificación con ozono por un tiempo adecuado y con una ecuación cinética-química establecido, elimina la concentración de cianuro por debajo de los límites máximos permisibles, en los efluentes de lixiviación de la mina Santa Rosa – Provincia de Grau – Apurímac”

Teniendo la *hipótesis* se somete a las pruebas experimentales para luego verificar si los resultados son como los que hemos planteado, para este caso se analiza dos variables, la detoxificación del cianuro respecto al tiempo de detoxificación, mientras que la otra variable (% de ozono) es constante.

6.4.2. Hipótesis a comprobar de la ecuación lineal

Tabla 19

Planteamiento de hipótesis: correlación de datos linealmente ($\alpha=0.05$)

Hipótesis	Planteamiento de hipótesis
Nula (Ho)	Los resultados experimentales no son representativos con el modelo lineal
Alternativa (Ha)	Los resultados experimentales son representativos con el modelo lineal

El modelo lineal, es para verificar el modelo cinético y notar que hay un decrecimiento lineal que también puede ser exponencial.

6.4.3. Hipótesis a comprobar por ANOVA

Tabla 20

Planteamiento de hipótesis: Datos dependientes ($\alpha=0.05$)

Hipótesis	Planteamiento de hipótesis
Nula (Ho)	Los resultados experimentales no se adecuan con el modelo lineal
Alternativa (Ha)	Los resultados experimentales se adecuan con el modelo lineal

Se aplica ANOVA para estos datos experimentales ajustados por regresión, y verificar la relación de los variables, en este caso la concentración baja cuando el tiempo sube (relación inversa o indirecta) pero con un alto grado de precisión.

Según la hipótesis de la investigación, en los primeros minutos de detoxificación el decrecimiento lineal de la concentración es más rápida y poco a poco va bajando, y se tiene los coeficientes respecto al modelo lineal como sigue:

Tabla 21*Validación de los coeficientes lineales*

Parámetro	Estimación por mínimos cuadrados	Error estándar	Estadístico- T	Valor P
Interceptar	185.624	7.24977	25.604	0.0000
Pendiente	-1.37452	0.0823519	-16.6908	0.0000

Esta tabla hace validar que los coeficientes lineales son significativos por el valor del P estadístico, las diferentes pruebas realizadas son exactamente para comprobar el modelo de la ecuación:

$$Y = 185.624 - 1.37452 * X \quad (77)$$

Tabla 22*Análisis de variación (varianza) para el modelo lineal*

Fuente	Suma de cuadrados	DF	Cuadrado medio	Relación F	Valor P
Modelo	64236.6	1	64236.6	278.58	0.0000
Residual	3228.15	14	230.582		
Total	67464.7	15			
(corr.)					

Datos que avalan a este cuadro de análisis de variación:

- Coeficiente de correlación = -0.975782
- R-cuadrado = 95.215 %
- R-cuadrado (ajustado por gl) = 94.8733 %

- Error estándar de Est. =15.1849
- Error absoluto medio =11.293
- Estadístico de Durbin-Watson = 0.302154 (P=0.0000)
- Autocorrelación residual de retardo 1 = 0.578554

Explicación: Puesto que en la tabla ANOVA se tiene P como un valor que esta debajo de 0.05, se tiene una correlación estadísticamente relevante entre Detoxificación y Tiempo al 95% de su nivel de confianza.

El R-Cuadrado señala que el modelo ajustado aclara el 95.215% de la variabilidad en detoxificación. El coeficiente de correlación es igual a -0.975782, que nos indica que existe una relación altamente fuerte con las variables existentes. El error estándar de la estimación evidencia la desviación estándar de los residuos a ser 15.1849. El valor mencionado se puede utilizar para construir límites de predicción para otras observaciones.

El (MAE) error absoluto medio de 11,293 es el valor medio de los residuos. Según Durbin-Watson (DW), la estadística prueba los residuos para establecer si existe alguna correlación significativa basada en el orden en que ocurren en su archivo de datos. Dado que el valor P es inferior a 0.05 hay una referencia de correlación al 95.0% de nivel de confianza.

6.5. Velocidad inicial con el modelo lineal estadístico.

Después de conocer los resultados de los datos experimentales, se ajusta los datos al programa STATGRAPHICS, y esta lanza las respuestas que necesitamos para determinar la velocidad cinética.

El procedimiento para la determinación, conociendo la constante de velocidad (k) y teniendo en cuenta que es de orden cero, es de la siguiente forma:

$$Y = 185.624 - 1.37452 * X$$

$$r_o = \frac{dY}{dX} = \frac{d(185.624 - 1.37452 * X)}{dX}$$

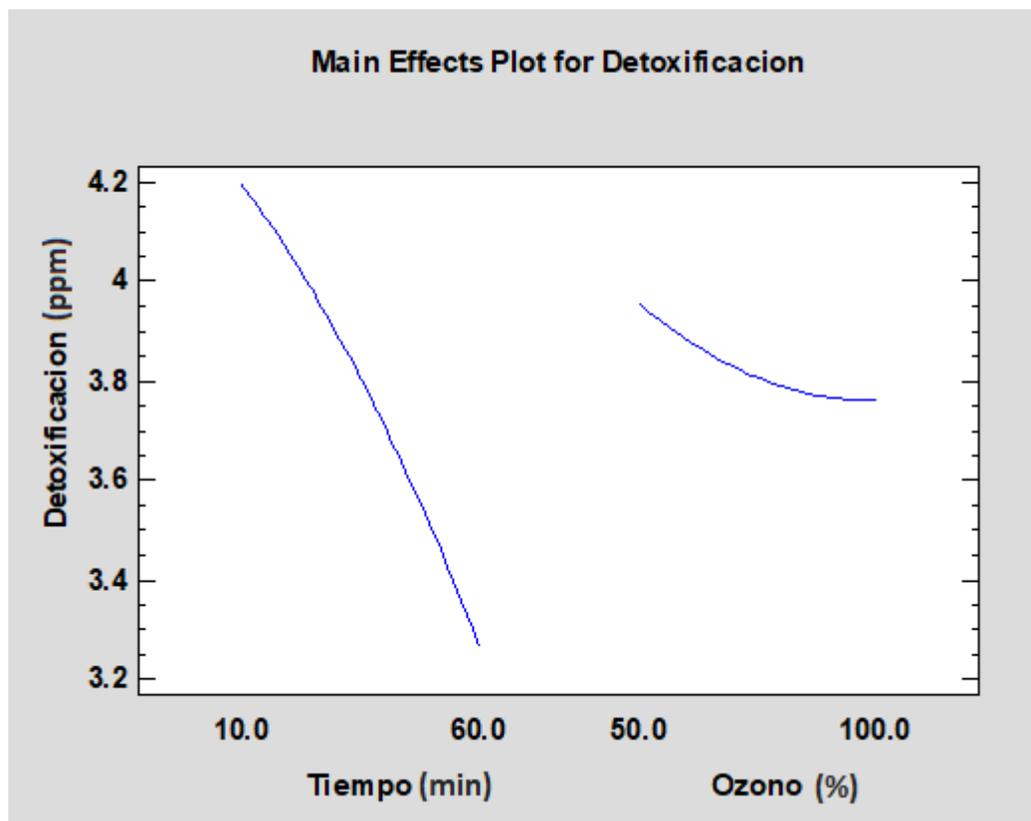
$$r_o = \frac{d}{dX}(185.624) - \frac{d}{dx}(1.37452 * X)$$

$$cste = 0 ; r_o = \frac{d}{dX} = 0 - 1.37452 \times \frac{d(x)}{dx}$$

$$r_o = -1.37.(x)M / s^{-1}l^{-1}$$

Figura 22

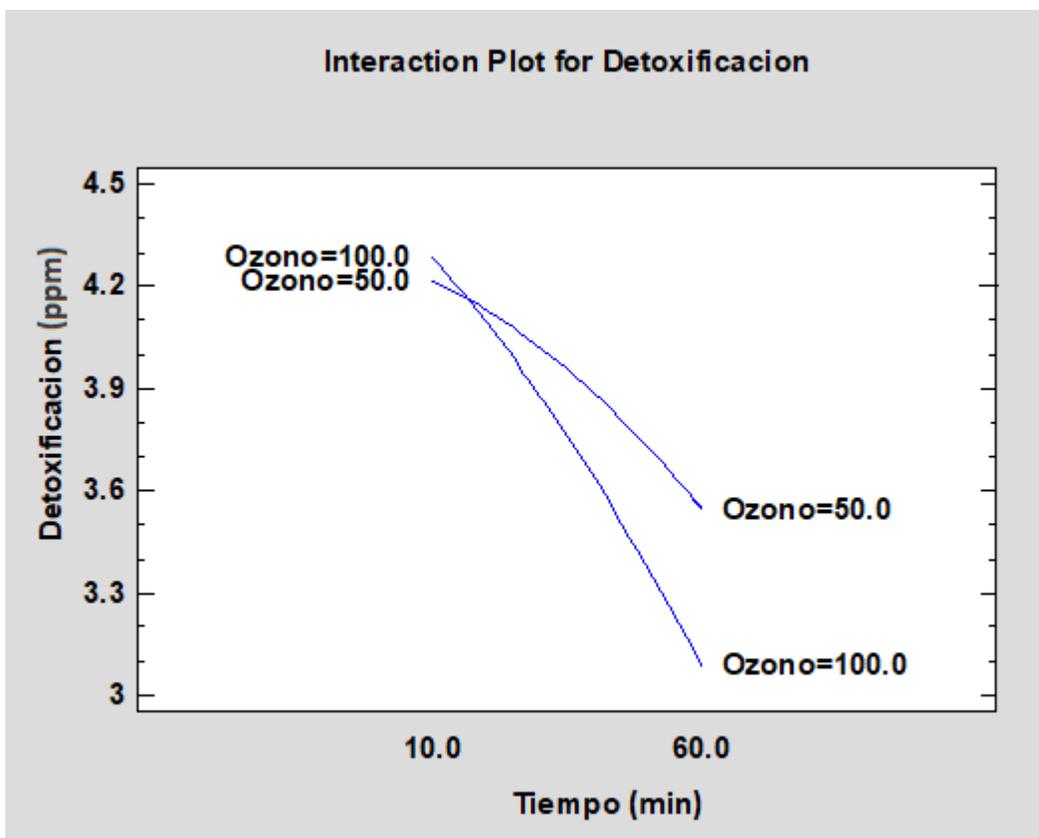
Efectos principales para la detoxificación.



En esta gráfica podemos ver que el factor del tiempo es muy importante para la detoxificación del cianuro. Pero, a la medida que el tiempo pasa la eliminación de la concentración disminuye, justamente por el factor de la cantidad de concentración que influye en la velocidad de reacción.

Figura 23

Interacción de variables independientes para la detoxificación.



La gráfica nos muestra la diferencia de detoxificación con el 50% y el 100% de ozono en el mismo tiempo de una hora, con el 100% la reacción es más rápida y la detoxificación del cianuro, con el modelo más lineal que exponencial.

6.6. Análisis de varianza

A través de ANOVA constataremos si las variables tratadas (A, B y AB) son exactamente confiables o relevantes en la detoxificación del cianuro, dicho de otro modo; si aceptaremos nuestra hipótesis alternativa y rechazaremos nuestra hipótesis nula o viceversa. A continuación, la tabla donde nos muestra resultados de cada variable:

Tabla 23*Según ANOVA el proceso de detoxificación*

Fuente	Suma de cuadrados	DF	Cuadrado medio	Relación F	Valor P
A: Tiempo	5.45073	1	5.45073	326.72	0.0000
B: Ozono	0.340278	1	0.340278	20.40	0.0000
AA	0.0492196	1	0.0492196	2.95	0.0926
AB	0.293357	1	0.293357	17.58	0.0001
BB	0.0334259	1	0.0334259	2.00	0.1637
bloques	0.302593	2	0.151296	9.07	0.0005
error total	0.767434	46	0.0166833		
Total (corr.)	7.23704	53			

- R-cuadrado = 89.3957 %
- R-cuadrado (ajustado por df) = 87.7821%
- Error estándar de Est. = 0.129164
- Error absoluto medio = 0.0961973
- Estadístico de Durbin-Watson = 1.1825 (P=0.0000)
- Autocorrelación residual de retardo 1 = 00408639

Explicación: En este caso, 4 efectos tienen valores de P debajo a 0.05 lo que indica que son considerablemente diferentes de cero al 95.0% del grado de confianza.

El R-Cuadrado da a conocer que el modelo ajustado manifiesta el 89.3957% de la variabilidad en desintoxicación. El R-cuadrado ajustado, que es mucho mejor para relacionar modelos con distintos valores de variables independientes es 87.7821%. El error estándar de la

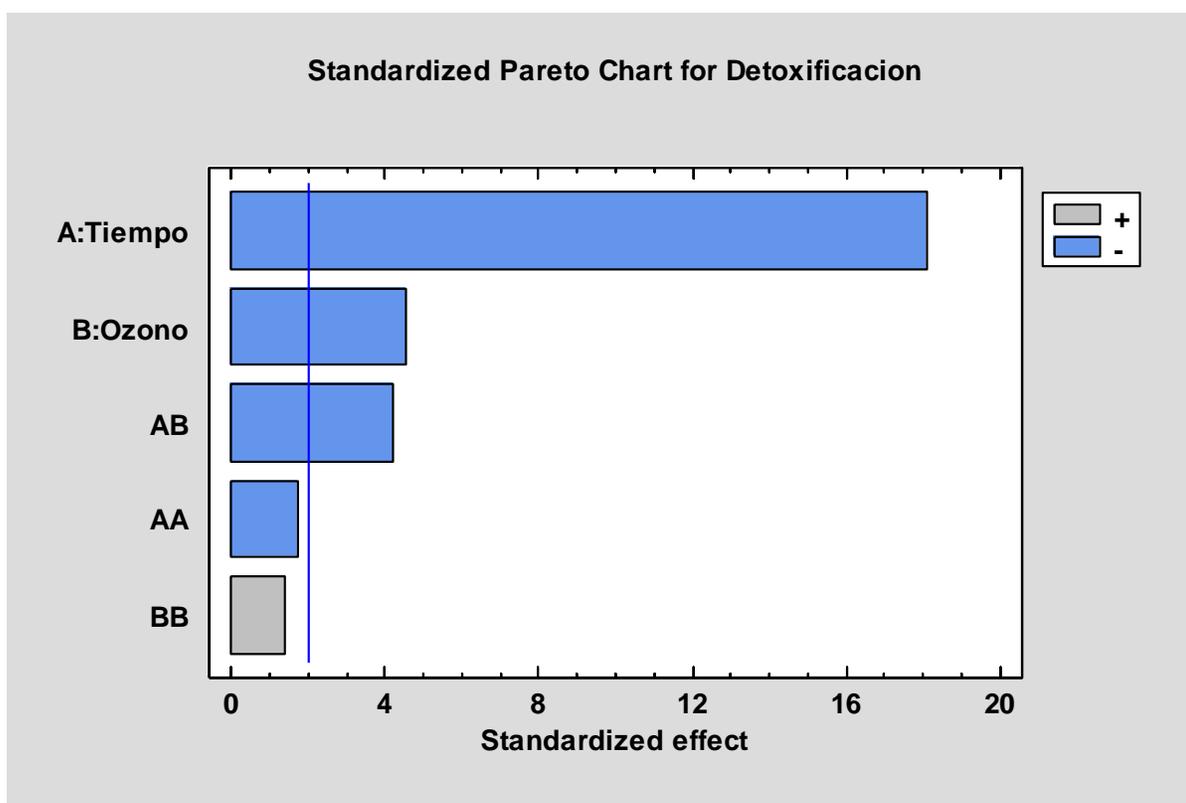
estimación indica la desviación estándar de los residuos sea 0.129164. El (MAE) error absoluto medio de 0.0961973 es el valor medio de los residuos.

Dado que el valor P es inferior del 5.0 %, existe una indicación de factible correlación serial a un nivel de significancia del 5.0 %.

6.7. Análisis por Pareto estandarizado

Figura 24

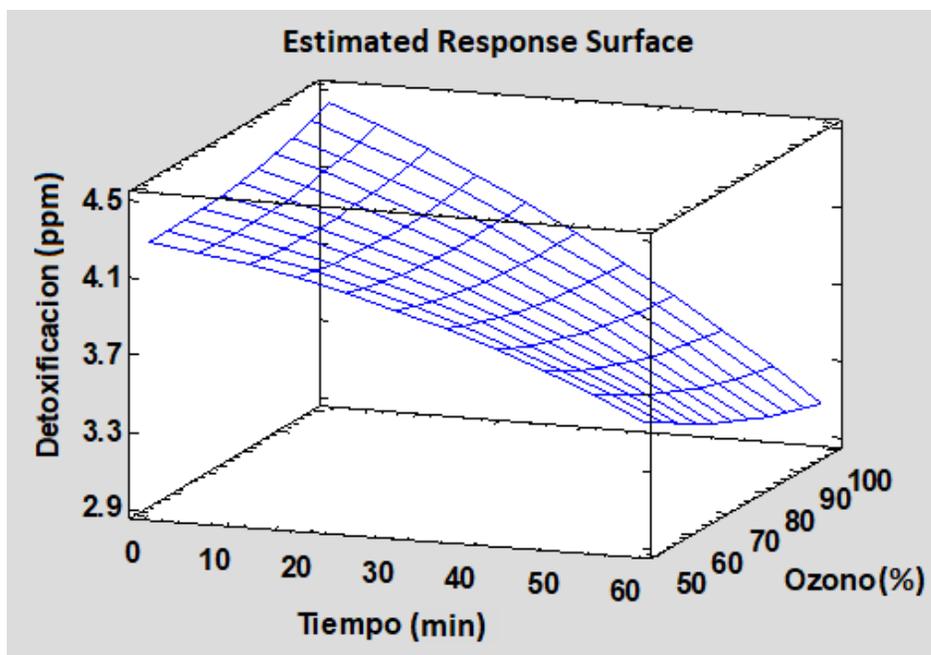
Diagrama PARETO para la detoxificación del cianuro



La estandarización de Pareto para la detoxificación, muestra la significancia de cada variable relevante (A, B y AB), se puede ver que el tiempo (A) de detoxificación tiene mayor significancia continuando con el ozono (B). la línea azul que está cortando indica que, sino cruza la línea cortante no es relevante pero mientras más se alargue al eje x es más significativo. (Ayuda del Minitab 18).

Figura 25

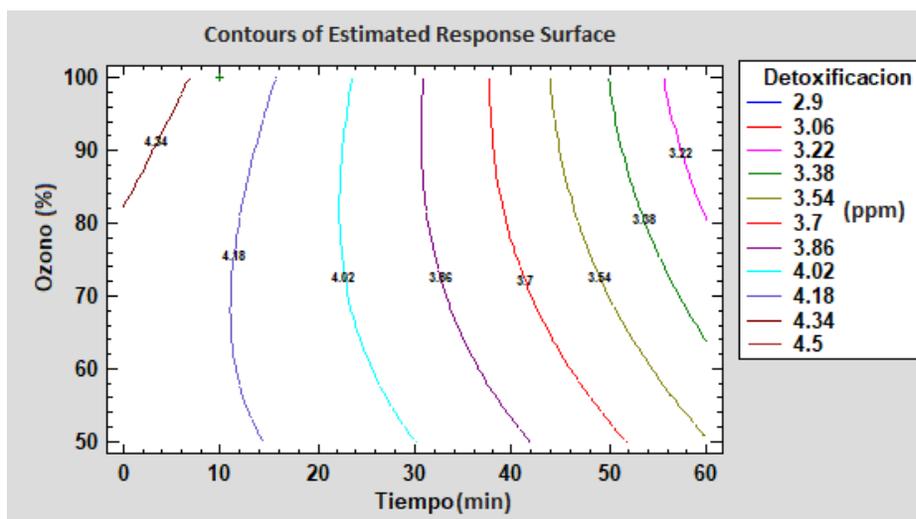
Superficie de respuesta estimada para la detoxificación del cianuro



La gráfica de superficie nos muestra una amplia estimación de la detoxificación, con dos variables importantes, la dosificación del ozono y el tiempo a dosificar; la eliminación del cianuro es constante como la disminución en el resultado de las pruebas.

Figura 26

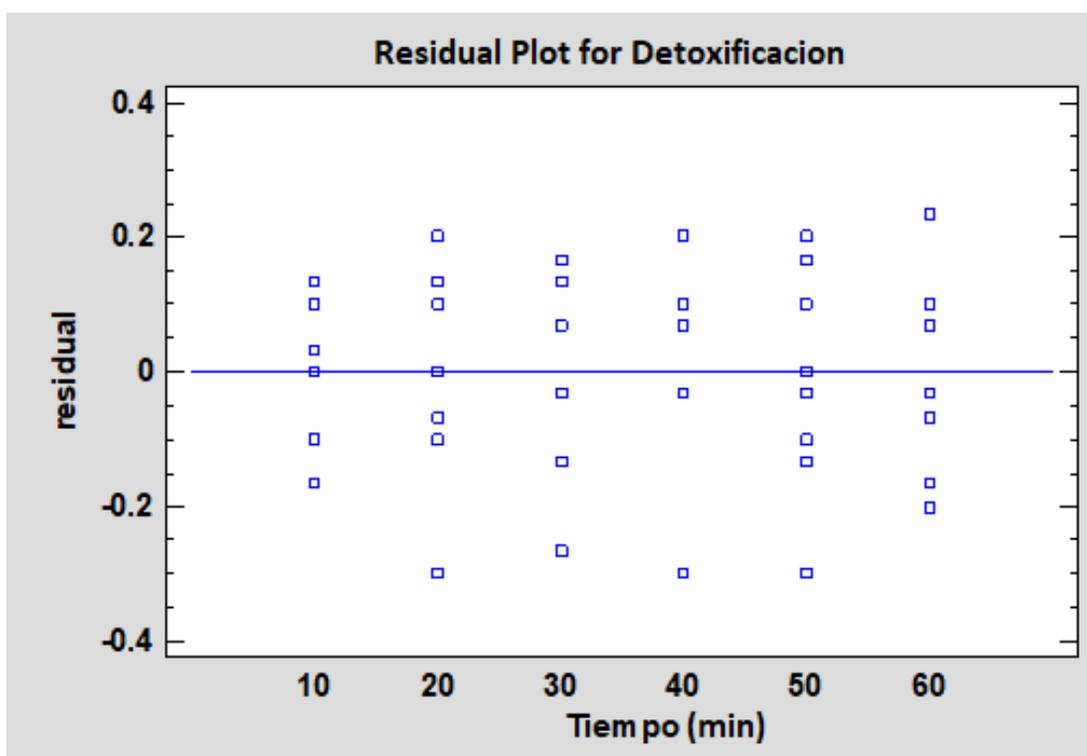
Contornos de la superficie de respuesta estimada de la detoxificación del cianuro



El gráfico de contornos nos muestra la detoxificación del cianuro respecto al ozono y tiempo, se ve al inicio que es una línea pequeña en el sentido que es en poco tiempo y al final también, esto se debe a la concentración del cianuro; al inicio la concentración es alta, pero por el tiempo y la cantidad de ozono va ser diminuto y al final la concentración será menor y la cinética de reacción más lenta.

Figura 27

Residuos de la detoxificación del modelo lineal



La gráfica nos muestra que la distancia entre nuestros residuos al eje de las abscisas no es demasiado grande y se nota muy poca variación en todos nuestros resultados por lo que se podría decir que es muy buena nuestra aproximación con el modelo matemático.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Se han determinado todos los objetivos planteados en nuestra investigación:

- En el circuito de detoxificación llegamos hasta el objetivo que queríamos, la dosificación del ozono fue al 100% (1000 mg/hr) y el tiempo requerido para llegar al límite máximo permisible del cianuro de sodio fue de 2 horas y media, y la cantidad o dosificación de ozono en ese tiempo fue de 2500 mg de O_3 . Y la detoxificación en el reactor ha sido más efectiva que la detoxificación en un matraz a mano.
- El modelo cinético o la ecuación cinética en el proceso de detoxificación del cianuro determinado es:

$$-v_{NaCN} = -k * t$$

Con orden 0 (cero) y con la constante de velocidad k igual a -0.0004 como se muestra en las gráficas determinadas, el tiempo queda ya que es respecto al tiempo y viene después de integrar la ecuación principal de la velocidad de reacción del orden cero:

$$-r_A = C_{Af} - C_{Ao} = -k \cdot t$$

- La detoxificación de mayor rendimiento se realizó en la muestra 03 con una dosis de ozono al 100% en los 3600 segundos, llegando a 3.0 ppm de la detoxificación del cianuro con una diferencia de 0.3 del resto (pero no es el mejor rendimiento que digamos ya que solo es un 33.3% de detoxificación ($C_i - C_f = Ct$ y $Ct/C_i = \text{rendimiento}$), la dosis del ozono fue aumentado del 50% al 100%, y según los resultados se vio que cambia en mínimas proporciones el rendimiento, podría decirse que no hay mucha diferencia ya que solo es 0.3, así que influye en mínimas cantidades la dosis del ozono en la reacción. Todo experimento realizado fue en un ambiente normal.

- El orden de reacción encontrado según la gráfica de las muestras es de orden cero, a pesar que en las comprobaciones realizadas de ordenes cero, uno y dos de las tres muestras analizadas, la que más está ajustada a la ecuación es de orden 2 ya que su coeficiente de determinación está más cerca de una unidad que el resto de los órdenes determinados de las diferentes muestras, en la m01 su $R^2 = 0.9938$ es la más alta y pertenece a la orden 2, en la m02 su $R^2 = 0.9908$ es la más alta y la reacción tiene el orden 1, y en al muestra3 su $R^2 = 0.9863$ que es la más alta y perteneciente al orden cero. Se escoge el de la m03 porque la velocidad de detoxificación es más eficiente y que eso es nuestro principal objetivo, eliminar el cianuro y si es en menos tiempo mucho mejor que va junto con la velocidad de reacción y que además mientras baje la concentración siempre será de orden cero.
- La reacción del cianuro de sodio con el ozono es una reacción simple experimentalmente, que estequiométricamente se da en una sola expresión con un intercambio de elementos para unirse a otro elemento. La reacción se da en una sola etapa por lo que es una reacción elemental, y es una reacción homogénea por que el ozono se va mezclar con el efluente convirtiéndose así en una sola fase.
- Tanto la ecuación estequiométrica como la experimentación, muestran como un mol de cianuro de sodio reacciona con un mol de ozono para resultar un mol de NaOCN y un mol de oxígeno, a pesar de trabajar con un 100% no van a reaccionar por completo con el ozono (se sabe teóricamente y se cumple en la práctica).

Recomendaciones

- Para hacer reaccionar un elemento gaseoso con cualquier otro elemento o igual, se recomienda fabricar un reactor donde no haya salidas mínimas para que se concentre la mayor cantidad en el proceso de reacción antes de tener productos.
- En el presente trabajo se realizó sin cambios de temperatura (a temperatura ambiente), y la velocidad de reacción de alguna manera fue lenta por los datos consignados, por lo que se sugiere trabajar a temperaturas altas para que haya mayor colisión por ende mayor reacción.
- Es importante trabajar con un mezclador para tener mayor colisión que da mayor velocidad en la reacción y así tener mayor producto, disminuyendo la concentración de los reactivos en buena cantidad, preferible trabajar con la producción del ozono al 100% ya que no hay mucha diferencia en los resultados y además es más conveniente.
- Antes de realizar la detoxificación del cianuro, el efluente tiene que estar libre de partículas pesadas que se pueden sedimentar y también partículas flotantes, se debe hacer un tratamiento para que no haya ningún inconveniente.
- Es muy importante mantener el pH en modo alcalino de 9 a 11, porque si va disminuir a condición acida la velocidad de reacción va disminuir drásticamente y no será detoxificado con el ozono.
- Y este proceso con el ozono, podría ser más fácil de aplicar en una planta, ya que tiene menor costo, no es contaminante, es de fácil almacenar y no se necesita de mucho trabajo para manipular.

ANEXOS

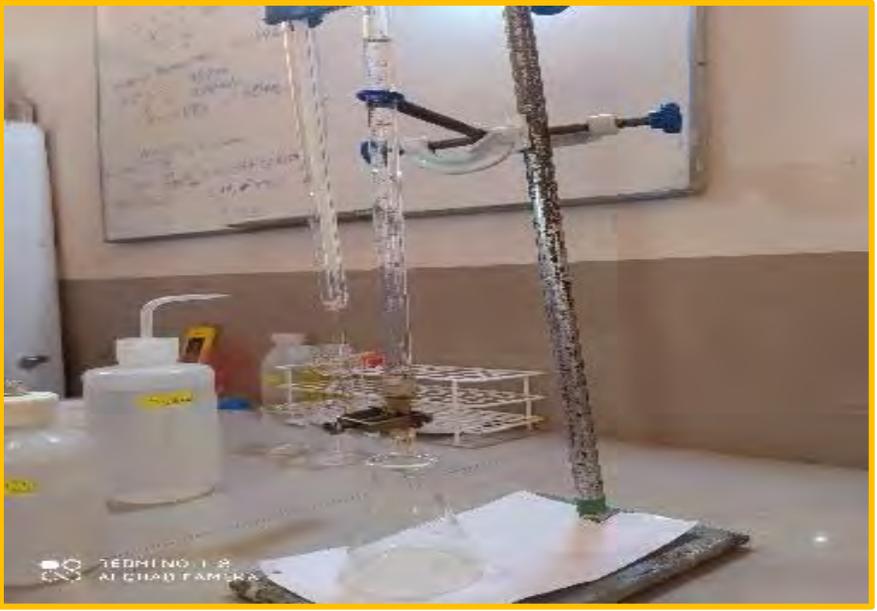
	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
		
<p>Anexo 1-Descripción: La relavera con el efluente cianurado en la planta Santa Rosa</p>		
	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
		
<p>Anexo 2-Descripción: Complejo Minero Santa Rosa</p>		

	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
		
<p>Anexo 3-Descripción: Extracción de la muestra en la mina santa Rosa</p>		
	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
		
<p>Anexo 4-Descripción: Equipo generador de Ozono</p>		

	UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>El PURIOZONE es un generador de ozono (Agua) de diseño compacto, ligero y fácil de trasladar, con un funcionamiento de encendido y apagado automático, se puede incrementar el caudal de salida (ozono), según la cantidad de agua a ozonizar.</p> <p>Posee un sistema de burbujeo que permite mezclar y ozonizar adecuadamente el agua.</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: right;">  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 20px;"> <div style="width: 45%;">  </div> <div style="width: 45%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p style="text-align: center;">CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ MARCA: VM GENOS ▶ ENFRIAMIENTO: Aire forzado ▶ MATERIAL: Fibra ABS de flexibilidad compacta resistente al ozono ▶ PRODUCCIÓN DE OZONO: 1000 mgr/hr ▶ POTENCIA: 85w ▶ CAUDAL: 8 L/min ± 5% ▶ TENSIÓN: 220/240V AC 50/60 Hz ▶ NIVEL DE RUIDO: <40 dBA ▶ MEDIDA DEL EQUIPO: 39x29x15 cm. ▶ PESO APROX. DEL EQUIPO: 3.10 kg. ▶ ALIMENTACIÓN DE OXIGENO: Compresor interno con filtro de absorción de humedad y partículas. ▶ TEMPORIZADOR DIGITAL </div> </div>		
Anexo 5-Descripción: Características del equipo generador de Ozono		
	UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA	
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="width: 45%;">  </div> <div style="width: 45%;">  </div> </div>		
Anexo 6-Descripción: El pH metro y otros materiales y reactivos a utilizar		

	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
 <p>REDMI NOTE 8 AI QUAD CAMERA</p>		
<p>Anexo 7-Descripción: Trabajos de Cálculos en Laboratorio para el Análisis de Cianuro</p>		
	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
 <p>REDMI NOTE 8 AI QUAD CAMERA</p>		
<p>Anexo 8-Descripción: Ozonificación del efluente en una Matraz – Laboratorio</p>		

	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
		
<p>Anexo 9-Descripción: El análisis por titulación con nitrato de plata para determinar la concentración</p>		
	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
		
<p>Anexo 10-Descripción: Circuito del Reactor de detoxificación de Soluciones Cianuradas</p>		

	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
 <p style="text-align: center;">Anexo 11-Descripción: Verificación del proceso de Detoxificación</p>		
	<p style="text-align: center;">UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE INGENIERÍA METALÚRGICA</p>	
 <p style="text-align: center;">Anexo 12-Descripción: Resultados de la Titulación con Nitrato de Plata</p>		



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



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Página 1 de 1

INFORME DE ENSAYO LAS01-SS-21-00651

Fecha de emisión: 08/11/2021

Clave generada : D9E8AB2D

Señores: QUISPE HUAMANI DAVID, HUANCA ÑAHUE KENNY K.
Dirección: CUSCO
Atención: QUISPE HUAMANI DAVID, HUANCA ÑAHUE KENNY K.
Recepción: 03/11/2021
Realización: 03/11/2021
Observación: El Laboratorio no realiza la toma de muestra.

Métodos ensayados

*901 Método de ensayo para Oro por Absorción Atómica en solución Alcalina
*918 Método de ensayo para Cianuro Libre por destilación - fotometría
*920 Determinación de pH por potenciometría en soluciones
*925 Método de ensayo para Cianuro total por destilación - fotometría
*926 Método de ensayo para Cianuro WAD por destilación - fotometría
*952 Método de ensayo multi-elemental por ICP-OES digestión multi-ácida

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*901		*918		*920		*925		*926		*952	
				Au mg/L	CN Libre mg/L	pH	T	CN Total mg/L	CN WAD mg/L	Ag ppm	Al ppm				
SS21002624	SOLUCION CON CIANURO	Compañía Minera Santa Rosa	Solución de cianuro	1,78	229,4	9,352	23,3	266,3	56,4	20,268	0,42				

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*952																	
				As ppm	B ppm	Ba ppm	Be ppm	Ca ppm	Cd ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm								
SS21002624	SOLUCION CON CIANURO	Compañía Minera Santa Rosa	Solución de cianuro	0,7960	27,631	0,121	<0,80	10,570	0,0050	0,4234	0,1249	44,279	0,802								

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*952																	
				Hg ppm	K ppm	Li ppm	Mg ppm	Mn ppm	Mo ppm	Na ppm	Ni ppm	P ppm	Pb ppm								
SS21002624	SOLUCION CON CIANURO	Compañía Minera Santa Rosa	Solución de cianuro	0,0378	66,798	0,042	1,489	0,024	4,3199	1329	1,2689	1,7113	0,3811								

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*952																
				Sb ppm	Se ppm	Sn ppm	Sr ppm	Ti ppm	Tl ppm	V ppm	Zn ppm									
SS21002624	SOLUCION CON CIANURO	Compañía Minera Santa Rosa	Solución de cianuro	0,0728	0,0709	<0,05	0,0974	0,0565	<0,80	0,0069	0,7494									

Fin del informe

Laboratorio Analítico del Sur
Ulmer A. Juárez Soto
Gerente de Operaciones
M. S. - Web: www.lasur.com.pe - 1444

Firmado por: ULMER AZUÁRIZ SOTO (M. S. - WEB: www.lasur.com.pe - 1444)

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

*<Valor numérico>=Límite de detección del método, *<Valor Numérico>=Límite de cuantificación del método

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada. Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Los resultados se aplican a la muestra como se recibió

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com> Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú.(054)445294 - (054)444582.



https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com/ver/ver_documento?doc=3b192452e1048d80e16a509428337

Anexo 13-Descripción: Primer resultado de análisis Químico en los laboratorios de LAS



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



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Página 1 de 1

INFORME DE ENSAYO LAS01-SS-22-00222

Fecha de emisión: 4/05/2022

Clave generada : 3941DE11

Señores: QUISPE HUAMANI DAVID, HUANCA ÑAHUE KENNY K.
Dirección: CUSCO
Atención: QUISPE HUAMANI DAVID, HUANCA ÑAHUE KENNY K.
Recepción: 27/04/2022
Realización: 27/04/2022
Observación: El Laboratorio no realiza la toma de muestra.

Métodos ensayados

*925 Método de ensayo para Cianuro total por destilación - fotometría

Código Interno L.A.S.	(c) Nombre de Muestra	(c) Procedencia de Muestra	(c) Descripción de Muestra	*925 CN Total mg/L
SS22000600	Detoxificación de Cianuro Santa Rosa	Compañía Minera Santa Rosa (Edu. en Laboratorio)	Solución de cianuro	1,02

Fin del informe

Laboratorios Analíticos del Sur S.R.L.
Omar A. Juárez Soto
Gerente de Operaciones
M. Sc. Ingeniero Químico QP 114425

Firmado por: JUÁREZ SOTO OMAR ALFREDO, Emisor es certificado: LAMAR-PE-4105/2022-16-82343

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

"<Valor numérico">=Limite de detección del método, "<Valor Numérico">=Limite de cuantificación del método

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificación del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.

Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier error de corrección en el contenido del presente documento lo anula.

(c) : Datos proporcionados por el cliente. El laboratorio no se responsabiliza técnica ni legalmente por esta información.

Los resultados se aplican a la muestra como se recibió

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com>. Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú.(054)443294 - (054)444582.



https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com/le/viewer_qr.php?doc=34164751b642bcaefee738df0d6585c

Anexo 14-Descripción: Resultado final pg. 1 – solución Detoxificada; laboratorios LAS



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



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Página 1 de 1

INFORME DE ENSAYO LAS01-SS-22-00223

Fecha de emisión: 4/05/2022

Clave generada : 4E46EE87

Señores: QUISPE HUAMANI DAVID, HUANCA ÑAHUE KENNY K.
Dirección: CUSCO
Atención: QUISPE HUAMANI DAVID, HUANCA ÑAHUE KENNY K.
Recepción: 27/04/2022
Realización: 27/04/2022
Observación: El Laboratorio no realiza la toma de muestra.

Métodos ensayados

*901 Método de ensayo para Oro por Absorción Atómica en solución Alcalina
*918 Método de ensayo para Cianuro Libre por destilación - fotometría
*926 Método de ensayo para Cianuro WAD por destilación - fotometría

Codigo Interno L.A.S.	(c) Nombre de Muestra	(c) Procedencia de Muestra	(c) Descripción de Muestra	*901	*918	*926
				Au mg/L	CN Libre mg/L	CN WAD mg/L
SS22000600	Detoxicación de Cianuro Santa Rosa	Compañía Minera Santa Rosa (Exp. en Laboratorio)	Solución de cianuro	1,82	0,78	0,97

Comentario

----- Fin del informe -----

Laboratorios Analíticos del Sur S.L.L.
Ortiz A. Juárez Soto
Barrista en Operaciones
M. Sc. Ingeniero Químico D.P. 114426

Firmado por: JUAREZ SOTO CAMARALFREDO, Emisor de certificaciones, LAMMA PE, 4/05/2022 15:47:18

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

"a"=Valor numérico="Límite de detección del método,"b"=Valor Numérico="Límite de cuantificación del método

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificación del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados sólo están relacionados a la muestra ensayada. Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier error de corrección en el contenido del presente documento lo anula.

(c) : Datos proporcionados por el cliente. El laboratorio no se responsabiliza técnica ni legalmente por esta información.

Los resultados se aplican a la muestra como se recibió

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com> Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú,(054)443294 - (054)444582.



https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com/leviewer_qr.php?doc=8db9a9a78cf10417ae78a13c78791

Anexo 15-Descripción: Resultado final pg. 1 – solución Detoxicada; laboratorios LAS



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



UBICACION POLITICA DEL PROYECTO



Republica del Peru

UBICACION DEL PROYECTO A NIVEL REGIONAL



Region Apurimac

UBICACION DEL PROYECTO A NIVEL PROVINCIAL



Provincia de Grau

UBICACION DEL PROYECTO A NIVEL DISTRITAL



Distrito de Virundo

Anexo 16-Descripción: Ubicación Geográfica del área del proyecto de investigación.

Tablas de los cálculos realizados en la hoja de Excel

Tabla 24

Pruebas a diferentes porcentajes de dosificación de ozono con los cambios de la concentración para determinar el orden de la reacción.

50 % de Ozono		Orden 0	Orden 1	Orden 2
t	tiempo (s)	PromC m01	Ln (PromC)	1/(PromC)
0	0	4.5	1.5040774	0.22222222
10	600	4.3	1.45861502	0.23255814
20	1200	4.1	1.41098697	0.24390244
30	1800	4	1.38629436	0.25
40	2400	3.8	1.33500107	0.26315789
50	3000	3.7	1.30833282	0.27027027
60	3600	3.6	1.28093385	0.27777778

75% de Ozono		Orden 0	Orden 1	Orden 2
t	Tiempo (s)	PromC m02	Ln (PromC)	1/(PromC)
0	0	4.5	1.5040774	0.22222222
10	600	4.2	1.43508453	0.23809524
20	1200	4	1.38629436	0.25
30	1800	3.9	1.36097655	0.25641026
40	2400	3.7	1.30833282	0.27027027
50	3000	3.5	1.25276385	0.28571478
60	3600	3.3	1.19392243	0.30303030

100% de Ozono		Orden 0	Orden 1	Orden 2
t	Tiempo (s)	PromC m03	Ln (PromC)	1/(PromC)
0	0	4.5	1.5040774	0.22222222
10	600	4.3	1.45861502	0.23255814
20	1200	4.1	1.41098697	0.24390244
30	1800	3.9	1.36097655	0.25641026
40	2400	3.6	1.28093407	0.27777889
50	3000	3.4	1.22377582	0.29411827
60	3600	3.0	1.09861285	0.33333333

Tabla 25

Determinación de velocidades de cada prueba de las tres muestras.

	Tiempo (seg)	Const. de velocidad	Velocidad de la reacción
Muestra 01 con ozono al 50%	600	1.72265E-05	9.31667E-07
	1200	1.80668E-05	1.07477E-06
	1800	1.54321E-05	9.64506E-07
	2400	1.70565E-05	1.1812E-06
	3000	1.6016E-05	1.16991E-06
	3600	1.54321E-05	1.19075E-06
muestra 02 con ozono al 75%	600	-0.000114988	-2.73781E-05
	1200	-9.81525E-05	-2.45381E-05
	1800	-7.95005E-05	-2.03847E-05

	2400	-8.15602E-05	-2.20433E-05
	3000	-8.37715E-05	-2.39347E-05
	3600	-8.61541E-05	-2.61073E-05
muestra 03 con ozono al 100%	600	-0.000333333	-0.000333333
	1200	-0.000333333	-0.000333333
	1800	-0.000333333	-0.000333333
	2400	-0.000375	-0.000375
	3000	-0.000366667	-0.000366667
	3600	-0.000416667	-0.000416667

Tabla 26

Determinar de la constante de velocidad.

Determinación de la constante de velocidad y al orden que pertenece			
(k) m01 =	1.54321E-05	0.00002	orden 2
(k) m02 =	-8.61541E-05	-0.00009	orden 1
(k) m03 =	-0.000416667	-0.0004	orden 0

Tabla 27
Matriz de Consistencia

TITULO: “DETOXIFICACIÓN DE SOLUCIONES CIANURADAS EN EFLUENTES UTILIZANDO EL OZONO EN LA MINA SANTA ROSA PROVINCIA DE GRAU – APURIMAC”							
PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS			INDICADORES E ÍNDICES		METODOLOGÍA
		HIPÓTESIS GENERAL	VARIABLES DE LA HIPÓTESIS		INDICADORES	ÍNDICES	
			IDENTIFICACIÓN	RECOLECCIÓN			
¿Será posible la detoxificación de soluciones cianuradas por debajo de los límites máximos permisibles y la determinación de un modelo cinético, utilizando el ozono en los efluentes de lixiviación de la mina Santa Rosa – Provincia de Grau – Apurímac?	Detoxificar las soluciones cianuradas por debajo de los límites máximos permisibles y determinar un modelo cinético, utilizando el ozono en los efluentes de lixiviación de la mina Santa Rosa – Provincia de Grau – Apurímac	La detoxificación con ozono por un tiempo adecuado y con una ecuación cinética-química establecido, degrada la concentración de cianuro por debajo de los límites máximos permisibles, en los efluentes de lixiviación de la mina Santa Rosa – Provincia de Grau – Apurímac	VARIABLE DEPENDIENTE Y=Detoxificación de soluciones cianuradas VARIABLES INDEPENDIENTES X ₁ = Tiempo de detoxificación X ₂ =Cantidad de ozono (O ₃)	RECOLECCION DE DATOS: Datos bibliográficos – Datos de observación empírica – Datos de resultados experimentales de laboratorio	CUANTITATIVOS Disminución de soluciones cianuradas Tiempo medido (min) Ozono consumido (m ³) CUALITATIVOS Diferencia de la concentración	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis de varianza • Correlaciones • Modelo: cinética de detoxificación 	<p>TIPO DE INVESTIGACIÓN Cuantitativo tecnológico</p> <p>NIVEL DE INVESTIGACIÓN Correlacional descriptivo</p>
PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECIFICAS			INDICADORES	ÍNDICES	DISEÑO DE INVESTIGACIÓN Experimental
<ul style="list-style-type: none"> • ¿Es posible determinar el modelo cinético del proceso de detoxificación con ozono en los efluentes de lixiviación? • ¿Cuál será el volumen necesario de ozono y el tiempo óptimo para detoxificar a las soluciones cianuradas? 	<ul style="list-style-type: none"> • Determinar el modelo cinético del proceso de detoxificación con ozono en los efluentes de lixiviación • Establecer el volumen necesario de ozono y el tiempo óptimo para detoxificar a las soluciones cianuradas 	<ul style="list-style-type: none"> • El modelo del proceso de detoxificación, encontrada mediante pruebas experimentales es el más próximo representativo aplicado a los efluentes de lixiviación. • A mayor concentración de ozono durante un tiempo óptimo, detoxifica eficientemente a las soluciones cianuradas 	VARIABLE DEPENDIENTE Y=Detoxificación de soluciones cianuradas VARIABLE INDEPENDIENTE X ₁ = Tiempo de detoxificación X ₂ = Cantidad de ozono (O ₃)	RECOLECCION DE DATOS: Datos bibliográficos – Datos de observación empírica – Datos de resultados experimentales de laboratorio	CUANTITATIVOS Disminución de soluciones cianuradas Tiempo medido (min) Ozono consumido (m ³) CUALITATIVOS Diferencia de la concentración de soluciones cianuradas	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis de varianza • Correlaciones • Modelo: cinética de detoxificación 	<p>TECNICA DE RECOLECCIÓN DE DATOS Observación Bibliografía Laboratorios Softwares Comparación de resultados</p>

BIBLIOGRAFIA

- 010-2010-MINAN, D. S. N. (2010). *Aprueban Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas*. EL PERUANO, NORMAS LEGALES. file:///C:/Users/UNSAAC/AppData/Local/Temp/1378-2.pdf
- Álvarez Garcia, R. (2007). *APLICACIÓN DE SISTEMAS PASIVOS PARA EL TRATAMIENTO DE SOLUCIONES RESIDUALES DE PROCESOS DE CIANURACIÓN EN MINERÍA DE ORO*. Universidad de Oviedo.
- Aquino H., D. A., & Guerreonero F., J. C. (2016). *Influencia del tiempo de residencia y concentración del inóculo de Rhizobium SP. En la biodegradación de cianuro*. Universidad Nacional de Trujillo.
- Blog, P. (2021). *Cálculo de concentraciones en el tiempo*.
<http://blog.pucp.edu.pe/blog/quimicageneral/quimica-2/unidad-2-cinetica-quimica/2-5-calculo-de-concentraciones-en-el-tiempo/>
- Carranza, J., & Zambrano, F. (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 [NACIONAL DE TRUJILLO FACULTAD]*.
[http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/3146/CARRANZA LÓPEZ%2C Junior Fernando%2C ZAMBRANO CRESPÍN%2C Frank Steve.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/3146/CARRANZA_LÓPEZ%2C_Junior_Fernando%2C_ZAMBRANO_CRESPÍN%2C_Frank_Steve.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Catacora Alfaro, M. A. y Triveño Huamanñahui, M. (2013) *Degradación del cianuro a partir de las soluciones barren de la cianuración del oro con permanganato de potasio*. Tesis a Título, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.
- Cerf Morales, O. C. y Quispe Curi, A. (2009) *Optimización del circuito de degradación de*

cianuro de sodio con peroxido de hidrogeno-hipoclorito de sodio en la unidad minera El Misti Gold SAC. Tesis a Titulo, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

CIDBIMENA Stamariz. (2003). *Ozono*.

https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjZ7fjwk8vxAhVbqZUCHSmDCyEQFjAAegQICRAD&url=http%3A%2F%2Fcidbimena.desastres.hn%2Fdocum%2Fcrid%2FCD_Agua%2Fpdf%2Fspa%2Fdoc14572%2Fdoc14572-6.pdf&usg=AOvVaw3H9pXT-lFwk4

Correa Marín, H. E., & Medina Neyra, P. A. (2019). *Cinética de oxidación del cianuro libre en agua por aplicación de ozono* (Vol. 0). UNIVERSIDAD PRIVADA ANTONIO GUILLERMO URRELO Facultad.

Emilio, M. (2018). *Aplicación de la transformada de Laplace en la resolución de ecuaciones cinéticas*. <https://steemit.com/stem-espanol/@emiliomoron/aplicacion-de-la-transformada-de-laplace-en-la-resolucion-de-ecuaciones-cineticas>

envira. (2020). *¿Que es la contaminacion por ozono?* Envira Iot. <https://enviraiot.es/que-es-la-contaminacion-por-ozono/>

Gómez Leiva, P. (2012). *Degradación de Cianuros mediante Oxidación Química en Efluentes Industriales* [UNIVERSIDAD DE OVIEDO].

http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/3986/6/TFM_PatriciaGomezLeiva.pdf

Gonzáles, S. (2007). *Impactos ambientales y en la salud humana de la minería a cielo abierto para la extracción de oro utilizando lixiviación con soluciones de cianuro*.

<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjcp6aq6LbxAhVanpUCHabIACyQFjABegQIBhAD&url=https%3A%2F%2Fwww.ocmal.org%2Fwp->

content%2Fuploads%2F2017%2F03%2Fimpacto_mineria_con_cianuro.doc&usg=AOvVaw1Rg6Ns3W59X-4G-6

Gouley, C. (2005). *Conflictos mineros , interculturalidad y políticas públicas : el caso de Las Bambas , provincias de Cotabambas y Grau , departamento de Apurímac . Centro Bartolomé de Las Casas Conflictos.*

<https://www.nacionmulticultural.unam.mx/mezinal/docs/5759.pdf>

Hernández Viveros, J. A. (2019). *Desarrollo del proceso de degradación de cianuro procedente de la lixiviación de plata a partir de oxidación con ozono-cloruro de sodio.* Universidad Autónoma Metropolitana.

Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Carrasco-Hurtado, B., Sánchez-Soto, P. J., & Angelopoulos, G. N. (2016). Ceramics from clays and by-product from biodiesel production: Processing, properties and microstructural characterization. *Applied Clay Science, 121–122*, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.003>

Pérez F., B. (2007). *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina.* UNIVERSIDAD DE OVIEDO DEPARTAMENTO.

Purihuamán L., C. A. (2020). *Efecto del pH y concentración de iones cobre en la degradación del cianuro por ozonización* [Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo].

https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjHqfnVuLvxAhXVr5UCHU5hB1MQFjABegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Frepositorio.unprg.edu.pe%2Fbitstream%2Fhandle%2F20.500.12893%2F8872%2FPurihuam%25C3%25A1n_Leonardo_Celso_Naza

Saenz de Viateri, J. (2009). *Cinética química y mecanismo de reacción del ion cianuro y el ozono.* Escuela Superior Politécnica, ESPOL, CICYT.

Sanitas. (2019). *Efectos del ozono sobre la salud*.

<https://www.sanitas.es/sanitas/seguros/es/particulares/biblioteca-de-salud/prevencion-salud/efectos-ozono.html>

Serquén Esquén, Y. (2020a). *Influencia del ozono y cobre en la degradación del cianuro de los efluentes mineros*. UNIVERSIDAD NACIONAL “PEDRO RUIZ GALLO” FACULTAD.

Serquén Esquén, Y. (2020b). *Influencia del ozono y cobre en la degradación del cianuro de los efluentes mineros*. UNIVERSIDAD NACIONAL “PEDRO RUIZ GALLO” FACULTAD.

SME, Mular, A. J., & B., B. R. (1977). *Diseño de una planta de procesamiento de minerales* (Mular BhPPU (ed.); 2da.). <https://idoc.pub/documents/mular-y-bapphu-34m7611z2846>

Vara Horna, A. A. (2010). *7 Pasos para una tesis exitosa* (U.-F. de C. A. y R. Humanos (ed.); Primera Ed).

Vargas O., J. E. (2016). *DETERMINACIÓN DE LA MEJOR PRÁCTICA INDUSTRIAL EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CIANURADAS Y PROPUESTA DE OPTIMIZACIÓN*. UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA.

Cusco, octubre del 2022.