



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**ESTUDIO SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DEL GAS OZONO (O_3) CON IONES
DE CIANATO (CNO^-) EN AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO MACARTHUR-FORREST**

Mario Roberto Pinto Villar

Asesorado por el Dr. Adolfo Narciso Gramajo Antonio

Guatemala, mayo de 2013

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DEL GAS OZONO (O_3) CON IONES
DE CIANATO (CNO^-) EN AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO MACARTHUR-FORREST**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

MARIO ROBERTO PINTO VILLAR

ASESORADO POR EL DR. ADOLFO NARCISO GRAMAJO ANTONIO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, MAYO DE 2013

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Walter Rafael Véliz Muñoz
VOCAL V	Br. Sergio Alejandro Donis Soto
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO


DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Jorge Emilio Godinez Lemus
EXAMINADOR	Ing. José Manuel Tay Oroxom
EXAMINADORA	Dra. Casta Petrona Zeceña Zeceña
SECRETARIA	Inga. Marcía Ivónne Véliz Vargas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

ESTUDIO SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DEL GAS OZONO (O₃) CON IONES DE CIANATO (CNO⁻) EN AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO MACARTHUR-FORREST

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 10 de noviembre de 2011.



Mario Roberto Pinto Villar



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Guatemala 06 de marzo del 2013

Ing. Víctor Manuel Monzón Valdés
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala

Por la presente carta hago constar que como asesor del trabajo de graduación correspondiente a la carrera de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala titulado "ESTUDIO SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DEL GAS OZONO (O_3) CON IONES DE CIANATO (CNO^-) EN AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO MacARTHUR-FORREST" el cual fue realizado por el estudiante Mario Roberto Pinto Villar con número de carné 200512156. Apruebo el Informe Final de dicho trabajo.

Atentamente,

Dr. Adolfo Gramajo

Adolfo Gramajo
Ingeniero Químico
Colegiado 264

73 años

FORMANDO INGENIEROS QUÍMICOS EN GUATEMALA

PROGRAMA DE INGENIERÍA
QUÍMICA ACREDITADO POR
Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería
Periodo 2009 - 2012





UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Guatemala, 15 de marzo de 2013
Ref. EI.Q.TG-IF.018.2013

Ingeniero
Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Como consta en el Acta TG-093-2010-IF le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por el estudiante universitario: **Mario Roberto Pinto Villar**

Identificado con número de carné: **2005-12156**

Previo a optar al título de **INGENIERO QUÍMICO**.


Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

ESTUDIO SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DEL GAS OZONO (O₃) CON IONES DE CIANATO (CNO⁻) EN AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO MacArthur-Forrest

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Adolfo Narciso Gramajo Antonio**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"


Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
ACREDITADO POR
Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería
Período 2013 - 2015



ACAAI


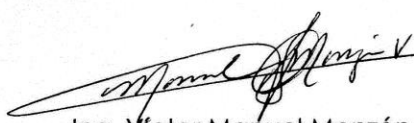
Agencia Centroamericana de Acreditación
Programas de Arquitectura y de Ingeniería



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Ref.EIQ.TG.106.2013

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **MARIO ROBERTO PINTO VILLAR** titulado: **"ESTUDIO SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DEL GAS OZONO (O₃) CON IONES DE CIANATO (CNO⁻) EN AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO MACARTHUR-FORREST"**. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.



Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química

Guatemala, mayo 2013

Cc: Archivo
VMMV/ale

Universidad de San Carlos
de Guatemala

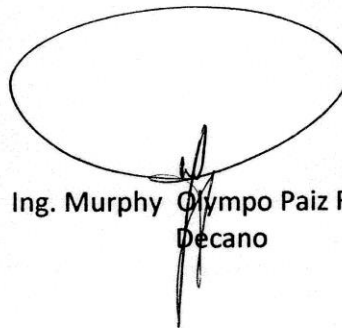


Facultad de Ingeniería
Decanato

DTG. 315 .2013

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **ESTUDIO SOBRE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DEL GAS OZONO (O_3) CON IONES DE CIANATO (CNO^-) EN AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO MACARTHUR-FORREST**, presentado por el estudiante universitario **Mario Roberto Pinto Villar**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
Decano

Guatemala, 7 de mayo de 2013

/gdech



ACTO QUE DEDICO A:

Mi familia

Por su apoyo incondicional a través de todos estos años.

La Universidad de San Carlos

Por proporcionarme una sólida formación académica.

Facultad de Ingeniería y sus catedráticos

Por desarrollar en mí un pensamiento científico.

Mis amigos

Por su apoyo durante nuestra formación académica

AGRADECIMIENTOS A:

Mis padres

Por impulsarme a trabajar en este proyecto.

Mis asesores

Lic. Sergio Molina y Dr. Adolfo Gramajo, por su invaluable asesoría durante el proyecto.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	III
LISTA DE SÍMBOLOS.....	V
GLOSARIO.....	VII
RESUMEN.....	IX
OBJETIVOS / HIPÓTESIS.....	XI
INTRODUCCIÓN.....	XIII
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1. Extracción minera de oro por lixiviación con cianuro (proceso MacArthur-Forrest).....	1
1.2. Usos industriales del cianuro.....	2
1.3. Accidentes en minería.....	3
1.4. Métodos principales de tratamiento de aguas residuales con concentraciones elevadas de cianuro.....	5
1.4.1. Proceso AVR para la recuperación de cianuro.....	5
1.4.2. Proceso Degussa.....	6
1.4.3. Proceso INCO.....	7
1.4.4. Eliminación de cianuro por oxidación con ozono....	9
1.5. Toxicidad del cianuro.....	10
1.6. Seguridad durante el uso de cianuro.....	13
2. MARCO TEÓRICO.....	15
1.1 Reacciones de óxido reducción de ozono	15
2.2. Oxidación de cianuro mediante el uso de ozono	16
2.3. Diagrama de Pourbaix de oxidación reducción.....	17

2.4.	Cinética de la reacción de ozono.....	17
2.5.	Cinética química en reactores tipo Batch.....	18
3.	METODOLOGÍA.....	21
3.1.	Variables.....	21
3.2.	Delimitación del campo de estudios.....	21
3.3.	Recursos materiales disponibles.....	22
3.4.	Técnica cualitativa o cuantitativa.....	24
3.5.	Recolección y ordenamiento de la información.....	24
3.6.	Plan de análisis de resultados.....	25
4.	RESULTADOS.....	27
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	31
	CONCLUSIONES.....	35
	RECOMENDACIONES.....	37
	BIBLIOGRAFÍA.....	39
	APÉNDICES.....	41
	ANEXOS.....	47

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Equipo utilizado para calcular la velocidad de reacción del gas ozono con cianuro en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest.....	23
2.	Potencial de óxido reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 100 ppm de KCN.....	28
3.	Potencial de óxido reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 200 ppm de KCN.....	30

TABLAS

I.	Toxicidad de varios compuestos de cianuro.....	12
II.	Variables analizadas.....	21
III.	Potencial de óxido reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 100 ppm de KCN.....	27
IV.	Pendiente de la función de concentración CNO^- en función del tiempo y constante de velocidad de la reacción.....	28
V.	Potencial de óxido reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 200 ppm de KCN.....	29
VI.	Pendiente de la función de concentración CNO^- en función del tiempo y constante de velocidad de la reacción.....	30

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
A	Amperio
$\frac{-dN_A}{dt}$	Cambio de concentración molar del ozono en función del tiempo
R	Constante de velocidad de reacción
LD ₅₀	Dosis letal a la mitad de la población
°C	Grado Celsius
L	Litro
LPM	Litro por minuto
m ³	Metro cúbico
mg/m ³	Miligramo por metro cúbico
mV	Mili voltio
min	Minuto

ppm	Partes por millón
pH	Potencial de Hidrógeno
ORP	Potencial de óxido reducción
in	Pulgada
s	Tiempo
z	Valor de coeficiente de reacción

GLOSARIO

Cinética química	Área de la química relacionada con la velocidad o la rapidez a la cual se llevan a cabo las reacciones químicas.
Constante de velocidad	Es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos.
Iones de cianato	Anión formado por un átomo de oxígeno, uno de carbono y otro de nitrógeno; unidos entre sí mediante enlaces covalentes con una carga negativa.
Iones de cianuro	Ion monovalente que contiene el grupo cianuro; el cual consiste de un átomo de carbono con un enlace triple con un átomo de nitrógeno.
Ozono	Sustancia cuya molécula está compuesta por tres átomos de oxígeno.
Potencial de óxido reducción	Una medición de la tendencia de una especie química a adquirir electrones y reducirse.
Proceso MacArthur-Forrest	Técnica de extracción de oro, convirtiendo el oro en iones metálicos complejos solubles en agua.

Reacción de grado cero	Reacción cuya velocidad no depende de la concentración de los reactivos.
Reacción de pseudo primer orden	Reacción cuya velocidad depende de la concentración de un único reactivo, elevada a la primera potencia.
Velocidad de reacción	Es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo.

RESUMEN

Se analizó la cinética del gas ozono (O_3) con iones de cianuro (CN^-) y cianato (CNO^-) en el tratamiento de aguas residuales derivado del proceso MacArthur-Forrest.

Se determinó un valor medio de la constante de velocidad de la reacción del gas ozono (O_3) con iones de cianato (CNO^-) de $1,223 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$ con un rango de incertidumbre de $\pm 15 \%$. Esta constante permite determinar el costo y el tiempo que requerirá el tratamiento de aguas residuales, resultado del proceso MacArthur-Forrest, en función de la concentración de cianuro disuelto y el volumen de la planta de tratamiento de agua.

Se utilizó un reactor tipo Batch que contenía 68,04 L de aguas residuales proveniente del proceso MacArthur-Forrest. Se estableció un estado homogéneo en la muestra durante la reacción mediante la circulación del líquido en una tubería, área en el cual el gas ozono es inyectado en el líquido.

Se agregó una cantidad determinada de cianuro de potasio (KCN) a la muestra de aguas residuales para extender el tiempo de reacción de la muestra y establecer la concentración inicial de los iones de cianato (CNO^-).

Se utilizó un potenciómetro para realizar la medición del potencial de óxido reducción (ORP) durante la reacción, para determinar el tiempo final de la reacción.

OBJETIVOS

General

Determinar la velocidad de reacción del gas ozono (O_3) con iones de cianuro y cianato en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest.

Específicos

1. Realizar pruebas a nivel de laboratorio para determinar la constante de velocidad de reacción química del gas ozono (O_3) y cianato (CNO^-), en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest.
2. Determinar de una forma rápida, eficiente y económica la constante de velocidad de la reacción entre el gas ozono y cianuro disuelto en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest.
3. Determinar la ecuación que cuantifica el tiempo de reacción entre el gas ozono (O_3) con iones de cianato (CNO^-), en función de la cantidad de cianuro a tratar y el volumen del reactor que se utilizará.

HIPÓTESIS

Es posible determinar la constante de reacción del gas ozono (O_3) con iones de cianato (CNO^-) en aguas residuales, resultado del proceso MacArthur-Forrest, en pruebas a escala de laboratorio y midiendo los cambios de potencial de óxido reducción en función del tiempo durante la reacción.

INTRODUCCIÓN

La gran demanda de oro de la humanidad impulsa fuertemente la extracción del preciado metal. No se puede ignorar la fuerza de demanda de dicho metal y la misma escasez del oro aumenta aún más la demanda. Por ejemplo, en la mina Rand a las afueras de Johannesburgo, República de Sudáfrica, se procesan en promedio 2,5 toneladas de rocas para extraer 1 oz de oro¹. El proceso más utilizado para la extracción de oro es el MacArthur-Forrest².

Los desechos del proceso MacArthur-Forrest para la recuperación de oro por medio de lixiviación con cianuros, contienen no solamente cianuros; también incluyen complejos solubles de cianuro de diferentes metales, los cuales no todos poseen la misma estabilidad y por lo cual su tratamiento para prevenir un impacto ambiental significativo no es el mismo.

Adicionalmente, existen diferentes sustancias en las aguas de desecho que pueden afectar la eficacia y el costo del tratamiento, ya que el consumo de los reactivos puede ser substancial (como ocurre con los tratamientos con tiosulfatos, tiocianatos, etc.)³.

El gas ozono (O₃) es uno de los más poderosos oxidantes disponibles industrialmente. Es un prometedor reactivo químico para tratar las aguas residuales contaminadas por el proceso MacArthur-Forrest, porque presenta

¹ *National Geographic*. National Geographic Society. 1974, n°1 vol. 145.p. 21.

² Field Notes. <http://www.azgs.az.gov/Mineral%20Scans/Au%20&%20Ag%20Extraction.pdf>

³ Use of ozone in the treatment of cyanide containing effluents. http://www.ejmpep.com/nava_et.al.pdf. Consulta: 3 de agosto 2012

muchas ventajas: no requiere de transporte, manejo y almacenaje, causa una reacción de oxidación muy rápida, provocando la oxidación total de los iones de cianuro a bicarbonato, nitrógeno y oxígeno, los cuales son productos inocuos (a comparación de los otros tipos de tratamiento que solo permiten una oxidación parcial), un bajo costo de mantenimiento y una operación simple.

La determinación de la cinética de reacción del gas ozono (O_3) con iones cianuro y cianato en aguas residuales, permite calcular la capacidad operativa necesaria para que el proceso ocurra a escalas industriales, mediante cálculos a escala de laboratorio. Estos cálculos son una herramienta científica que permite predecir costos, volumen de operación, consumo de materias primas y tiempo de operación.

Se han realizado múltiples estudios del uso del gas ozono (O_3) para el tratamiento de aguas que contienen cianuro y sus derivados químicos. En soluciones alcalinas (pH superiores a 10); el cianuro es rápida y totalmente oxidado por ozono a temperatura ambiental. La reacción es de orden cero con respecto al cianuro (lo que indica que la variación en la concentración inicial de cianuro no afecta la velocidad de la reacción) y es de pseudo primer orden respecto del gas ozono.

La medición por medio de potencial redox (ORP), es un método efectivo para determinar el final de la reacción entre ozono y cianuro. El ozono no es capaz de oxidar el ácido cianhídrico. La concentración de cianuro disminuye linealmente en función del tiempo. Un cambio de temperatura en el rango de 15°C a 40°C, no produce un efecto significativo en la cinética de la reacción entre ozono y cianuro⁴.

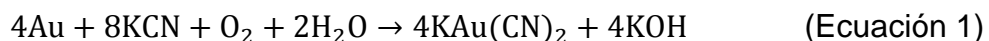
⁴*Use of ozone in the treatment of cyanide containing effluents.* http://www.ejmpep.com/nava_et.al.pdf. Consulta: 3 de agosto 2012

En el presente estudio se utilizaron dichas conclusiones como base teórica para simplificar la obtención de datos y la determinación de la constante de velocidad de reacción del gas ozono y cianuro, en las aguas residuales provenientes de proceso MacArthur-Forrest.

1. ANTECEDENTES

1.1. Extracción minera de oro por lixiviación con cianuro (proceso MacArthur-Forrest)

La lixiviación con cianuro es el proceso más efectivo y utilizado para la extracción minera de oro. El método desarrollado por MacArthur y los hermanos Forrest, se basa en la capacidad del oro para formar una sal soluble en agua, al combinarse con cianuro de potasio en presencia de oxígeno⁵. El proceso consiste en introducir la fuente mineral (finamente molido) en un tanque de lixiviación y agitarlo en una disolución diluida de cianuro de potasio. La reacción química que describe la extracción del oro del mineral mediante el uso del cianuro es la siguiente:



Para optimizar el proceso de lixiviación se debe de maximizar la superficie de contacto mediante una molienda fina. Adicionalmente, al agregar la solución de cianuro es necesaria la agitación mecánica y la inyección de aire, ya que la ecuación química indica que la reacción se encuentra en función del oxígeno disuelto, por lo que también se requiere optimizar el contacto de oxígeno en la solución.

⁵ FERNÁNDEZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina, p. 59.

Para la recuperación del oro, se utiliza principalmente polvo de zinc. Se añade ácido concentrado en un digestor para disolver el zinc, liberando el oro. Se agrega cal o soda cáustica para mantener un pH elevado, para evitar la formación de ácido cianhídrico, como medida de seguridad. Adicionalmente también contribuye a sedimentar las partículas del mineral en la solución de lixiviación al concluir la reacción.

En la actualidad existen algunas variantes a este proceso, como es la utilización de aluminio en lugar de zinc o de carbón activado para la recuperación del oro.

1.2. Usos industriales del cianuro

El cianuro es un compuesto muy utilizado en la industria. La producción de cianuro de potasio supera el millón de toneladas anuales. Se utiliza en la producción industrial de nylon, plásticos, resinas y fabricación de compuestos orgánicos en la industria farmacéutica y acrílica. Otras aplicaciones industriales importantes incluyen la galvanoplastia, el procesamiento de metales, endurecimiento de acero y en las aplicaciones fotográficas. Aproximadamente el 20 % de la producción de cianuro se destina a cubrir la demanda de la industria minera.⁶

⁶ FERNÁNDEZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina, p. 56.

1.3. Accidentes en minería

Han ocurrido accidentes industriales en varias minas de extracción de oro. El daño ocasionado por los efectos del cianuro puede ser significativo. A continuación se nombrarán algunos de los accidentes que más destacaron:

- Accidente en la mina de Richmond, South Dakota, USA, 1989: filtración de aguas residuales con concentración elevada de cianuro en un río de Dakota del Sur. Se estima la muerte de 10 000 truchas.⁷
- Accidente en la mina de oro Brewer, South Carolina, USA, 1990: derrame accidental de cianuro contaminó 80 km del río Lynches; lo que causó la muerte de un estimado de 11 000 peces.
- Accidente en la mina de oro Summitville, Colorado, USA, 1992: descargas planificadas y fugas accidentales de cianuro y de metales pesados mataron toda la vida acuática a lo largo de 27 km del río Alamosa. Se gastaron más de 155 millones de dólares para limpiar el área.⁸
- Accidente en la mina de Harmony, South Africa, 1994: una represa minera abandonada falló, lo que causó la inundación de un complejo de apartamentos con lodo contaminado con cianuro. Causó la muerte de 10 personas.

⁷ FERNÁNDEZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina, p. 70.

⁸ Summitville Mine. http://www.epa.gov/oswercpa/docs/success_summitvillemine_co.pdf. Consulta: 3 de agosto de 2012.

- Accidente en la mina Omai, Guyana, 1995: un fallo de la represa de la mina provocó una descarga de 3,2 billones de litros de aguas residuales con concentración elevada de cianuro en el río Omai. Ocasiónó la destrucción de toda la vida acuática en un tramo de 4 km de longitud del río.
- Accidente en la mina de Homestake, South Dakota, USA, 1998: entre seis y siete toneladas de aguas residuales con concentración elevada de cianuro, fueron derramados en la Quebrada Whitewood, provocando la muerte de la vida acuática.
- Accidente en la mina de Kumtor, Kyrgyzstan, 1998: debido a un accidente automovilístico, un camión de transporte cayó de un puente, derramando 1 763 kg de cianuro de sodio en el río Barskoon. Dos personas murieron envenenadas por cianuro y aproximadamente mil personas fueron afectadas.
- Accidente en la mina Baia Mare, Rumania, 2000: se rompió un dique de contención donde se trataban los residuos de la mina. Aproximadamente 100 000 m³ de barro contaminado y aguas residuales, con una concentración de 126 ppm de cianuro, alcanzaron el río Lapus y el río Tisza. La concentración de cianuro detectada en las aguas alcanzó el nivel de 7,8 ppm. Este accidente tuvo graves repercusiones ambientales en el área, aniquiló la flora y fauna del curso central del río Tisza.⁹

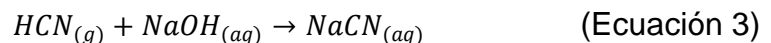
⁹Poisoning of the river Tisza.<http://news.bbc.co.uk/2/hi/europe/642880.stm>. Consulta: 3 de agosto 2012

1.4. Métodos principales de tratamiento de aguas residuales con concentraciones elevadas de cianuro

A continuación se describen los principales métodos de tratamiento de aguas residuales con altos niveles de cianuro.

1.4.1. Proceso AVR para la recuperación de cianuro

El proceso de acidificación, volatilización y regeneración (AVR) consiste en provocar un descenso del pH de la solución, utilizando ácido sulfúrico para favorecer de este modo la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio en contracorriente. Durante todo el proceso se extremen las precauciones para asegurar que, en todo momento, el pH de la solución esté en el rango alcalino, de forma que el ácido cianhídrico no se escape hacia la atmósfera. Las reacciones que tienen lugar son:



El cianuro de sodio formado según la reacción, puede volver a utilizarse en el proceso de lixiviación, reduciendo costos. Aunque no se ha extendido su aplicación, el proceso se emplea, sobre todo en la minería sudamericana y en algunas explotaciones en Australia, como la mina Beaconsfield, en Tasmania, han alcanzado una recuperación de cianuro en un 95%.

La gran ventaja del proceso, sobre todo en minas remotas, es que el reactivo es reciclado y los costos de operación reducidos. Además, se evita el problema de toxicidad en la solución residual debida a los productos de oxidación del cianuro (cianato, tiocianato y cloraminas).

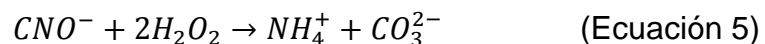
Pero su mayor limitación radica en su elevada complejidad cuando en comparación con otras alternativas; implica la manipulación de grandes cantidades de ácido cianhídrico, que es la más letal de todas las especies del cianuro. Adicionalmente, no se ha demostrado que la calidad del agua residual sea lo suficientemente buena como para una descarga directa.¹⁰

1.4.2. Proceso Degussa

El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante, siendo utilizado en muchas industrias de todo el mundo para el tratamiento de aguas residuales. Las reacciones de oxidación tienen lugar al pH natural del efluente y no requiere control de dicho parámetro, puesto que el H₂O₂ solo presenta un ligero carácter ácido. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El cianato formado durante el proceso se hidroliza espontáneamente formando el ion amonio e ion carbonato (la reacción solo ocurre a temperatura ambiente y a valores de pH por debajo de 7). Aproximadamente entre un 10 % al 15 % de los iones cianato generados, reaccionan de este modo:



¹⁰ FERNÁNDEZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. p. 81.

Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:

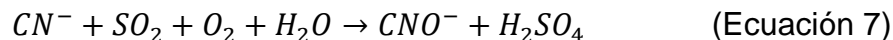


Es uno de los procesos más utilizados, pero es necesario el uso de grandes cantidades de peróxido de hidrógeno y no se logra la oxidación total del cianuro.¹¹

1.4.3. Proceso INCO

El dióxido de azufre ha sido muy utilizado durante el siglo pasado en sistemas con diversas variantes para la oxidación de las especies de cianuro. El proceso INCO es el más utilizado.

El proceso de oxidación se fundamenta en la inyección de una mezcla de dióxido de azufre y aire, la cual rápidamente oxida el cianuro libre presente en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II). La reacción para el cianuro libre es:



El pH óptimo para el proceso es 9. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno al 1-2 %. Los flujos de mezcla inyectados están en el rango de 1 L/min por litro de solución.

¹¹ FERNÁNDEZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. p. 91

En la práctica, 3-4 kg de dióxido de azufre se emplean para la oxidación de 1 kg de cianuro. Se usa soda cáustica para un control del pH, ya que en la oxidación se genera ácido sulfúrico y el pH óptimo de operación es aproximadamente 9. La introducción de este carbonato para el control del pH genera lodos, al provocar la precipitación de yeso y algunos hidróxidos metálicos.

El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de 200 ppm de cianuro total, reduciendo esta concentración por debajo de 1 ppm. El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sales disueltas. Por otra parte, el proceso es muy sensible a diversos parámetros como el pH, la concentración de metales en solución, las concentraciones de hierro y cobre y la presencia de aniones como SCN^- , la viscosidad y la transferencia de oxígeno.¹²

1.4.4. Eliminación de cianuro por oxidación con ozono

Las aguas residuales del proceso del proceso MacArthur-Forrest para la extracción de oro y plata no contienen únicamente cianuro libre, también contienen complejos de cianuro de varios metales, los cuales poseen diferentes estabilidades químicas. Cada caso es único y esto afecta el costo del tratamiento de dichas aguas.

¹² FERNÁNDEZ, Begoña. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. p. 101.

Estudios realizados por la Agencia de Protección Ambiental Americana (U.S. Environmental Protection Agency) mencionan como posible tratamiento para aguas de desecho que contienen cianuro, el uso de gas ozono para la oxidación del mismo. Indican que ocurrirá la oxidación total del cianuro a cianato y a continuación a bicarbonato y nitrógeno. Adicionalmente también indican que los complejos metálicos de cianuro con zinc y plata también son oxidados totalmente por el gas ozono.

Los complejos metálicos de cianuro con cobre y níquel facilitan la oxidación de cianuro a cianato, pero entorpecen la oxidación de cianato a bicarbonato y nitrógeno.

Los complejos de los metales de hierro, oro y cobalto son muy estables y únicamente son oxidados parcialmente. El uso de luz ultravioleta en combinación con el gas ozono puede eliminar esos complejos.¹³

Fabiola Nava-Alonso, Enrique Elorza-Rodríguez, et. al., en el instituto CINVESTAV en México, han estudiado la posibilidad de oxidar cianuro con ozono desde 1996. Utilizando un reactor de columna de burbuja, soluciones preparadas de cianuro con un pH ajustado, medidores de ORP y de ozono disuelto y midiendo la concentración de cianuro por medio de titulaciones y utilizando un potenciómetro con electrodos específicos para cianuro, realizaron un análisis de la cinética y de la reacción entre el gas ozono y cianuro en medio líquido. Adicionalmente, también analizaron el efecto que algunas variables como la temperatura y otros metales como el cobre, pueden tener en la reacción.

¹³Capsule Report: Managing Cyanide in Metal Finishing http://www.dtsc.ca.gov/HazardousWaste/Cyanide/upload/CN_Capsule.pdf. Consulta: 3 de agosto 2012

Determinaron que en soluciones alcalinas, el cianuro es oxidado total y completamente por el gas ozono a temperatura ambiente. La reacción entre ozono y cianuro es de orden cero respecto del cianuro y de primer orden, respecto del ozono.

La concentración inicial de cianuro en la solución no afecta la velocidad de reacción; únicamente afecta el tiempo que se llevará a cabo. La determinación del cambio de pendiente del ORP durante la reacción puede ser indicativa del momento en el cual el cianuro ha terminado de reaccionar.

La temperatura no tiene un efecto significativo para la velocidad de reacción entre el ozono y el cianuro en el rango de 15 °C a 40 °C. El ácido cianhídrico no puede ser oxidado por el ozono.¹⁴

1.5. Toxicidad del cianuro

Muchas de las formas del cianuro son consideradas tóxicas para los seres humanos. La forma más tóxica del cianuro es en ácido cianhídrico (HCN). El ácido cianhídrico tiene un límite promedio de exposición tiempo-peso de 10 ppm por 8 horas. La exposición a niveles tóxicos puede ocurrir por absorción a través de la piel, por inhalación de las especies en estado gaseoso o polvo o por ingestión. Exposición a pequeñas cantidades de cianuro en la piel podría causar dermatitis.¹⁵

¹⁴Eliminación de Cianuro por Oxidación con Ozono-Experiencia del CINVESTAV.
<http://www.rilize.com/OZONO%20ELIMINACI%C3%93N%20DE%20CIANURO%20POR%20OXIDACI%C3%93N%20CON%20OZONO.pdf>. Consulta: 3 de agosto 2012.

¹⁵Capsule Report: Managing Cyanide in Metal Finishing.
http://www.dtsc.ca.gov/HazardousWaste/Cyanide/upload/CN_Capsule.pdf. Consulta: 3 de agosto 2012

El agregar cloro (Cl) puede resultar en la formación y liberación de cloruro de cianógeno (CNCl) el cual tiene una menor toxicidad que el cianuro, aunque aún es considerado tóxica. Exposición a cianuro en industrias que utilizan el compuesto, usualmente ocurre por vías de inhalación y absorción a través de la piel. Se debe utilizar correctamente el equipo de protección personal y tener práctica de seguridad industrial.

Se recomienda una muy buena ventilación para todos los procesos que utilizan cianuro. La exposición excesiva a cianuro causará desorientación, mareos y náusea. Envenenamiento con cianuro ocurre cuando este bloquea la transferencia de oxígeno en la sangre, causando la muerte por asfixia.

Tabla I. Toxicidad de varios compuestos de cianuro

Compuesto	Fórmula	Forma física en estado ambiental	[mg/m ³]	LD ₅₀ (dosis letal a la mitad de la población)
Ácido cianhídrico	HCN	Gas	5	1 mg/kg humano
Cianuro de potasio	KCN	Sólido	5	2,85 mg/kg humano
Cianuro de sodio	NaCN	Sólido	5	6,44 mg/kg rata
Cloruro de cianógeno	CNCl	Gas	0,3	
Cianato de sodio	NaCNO	Sólido		260 mg/kg ratón
Cianato de potasio	KCNO	Sólido		320 mg/kg ratón
Ferrocianuro(III) de potasio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Sólido		1 600 mg/kg rata

Fuente: elaboración propia.

1.6. Seguridad durante el uso de cianuro

Los riesgos asociados con el uso del cianuro no pueden ser menospreciados. Es importante reconocer los posibles riesgos y formas de exposición. Todas las personas que están en contacto con cianuro deben ser entrenadas.¹⁶

Las soluciones con cianuro deben de estar separadas de otras fuentes, así como las tuberías, contenedores y otros instrumentos que pueden estar en contacto con líquidos que contengan cianuros deben ser de uso exclusivo y estar adecuadamente rotuladas. Es muy importante mantener la máxima distancia posible entre ácidos y líquidos que contienen cianuro. La mezcla de ácidos con fuentes de cianuro provocará que se forme ácido cianhídrico, el cual es volátil a temperatura ambiente.

Las personas que trabajen con soluciones de cianuro debe de tener cuidado de no tocar superficies que puedan estar en contacto con las soluciones, adicionalmente deben utilizar equipo apropiado de seguridad. Al finalizar el contacto con el área donde se encuentren soluciones de cianuro, se debe enjuagar las manos con abundante agua. Exposición a pequeñas cantidades de cianuro en la piel, pueden causar dermatitis; la cual si no es tratada puede desarrollar úlceras que pueden infectarse. El manejo de cianuro en forma sólida, debe realizarse en áreas con adecuada ventilación, para evitar exposición excesiva a polvo.

¹⁶Capsule Report: Managing Cyanide in Metal Finishing.http://www.dtsc.ca.gov/HazardousWaste/Cyanide/upload/CN_Capsule.pdf. Consulta: 3 de agosto 2012

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Reacciones de óxido-reducción de ozono

Las reacciones de oxidación-reducción o redox, están caracterizadas por la transferencia de electrones de una especie (agente reductor) a otra (agente oxidante). El potencial estándar redox caracteriza la capacidad de una especie de oxidarse o reducirse.

El ozono tiene una de las mayores potenciales redox, con un valor de + 2,07 V, inferior únicamente a los del átomo de flúor, del oxígeno y el radical hidroxilo.

Debido a su alto potencial estándar redox, la molécula de ozono tiene alta reactividad con un alto número de compuestos por medio de este tipo de reacciones. Esta reactividad es particularmente importante en casos como algunas especies inorgánicas como el Fe^{2+} o el I^- . Sin embargo, en muchas de las reacciones del ozono, no hay una transferencia explícita de un electrón, pero sí existe una transferencia de una molécula de oxígeno desde la molécula del ozono hacia la otra especie.

Debido a su configuración electrónica, el ozono tiene varios tipos diferentes de reacciones químicas, entre las cuales se encuentran las reacciones de óxido reducción. En algunos casos, se forman radicales libres a partir de estas reacciones. Estos radicales libres se propagan a sí mismos, a través de mecanismos elementales para formar radicales libres hidroxilo (OH^\cdot).

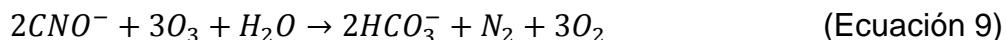
Estos radicales son muy reactivos con cualquier materia orgánica e inorgánica presente en el agua. Por esta razón, las reacciones de ozono en medios acuosos se clasifican como reacciones directas e indirectas. Las reacciones directas ocurren cuando moléculas de ozono reaccionan con cualquier otra especie química. Las reacciones indirectas son aquellas entre los radicales hidroxilo (formados a partir de reacciones directas de ozono) y cualquier otro compuesto presente en el medio.

2.2. Oxidación de cianuro mediante el uso de ozono

El ozono reacciona rápidamente con iones cianuro libres y con muchos complejos de metales con cianuro. La ozonización de cianuro avanza rápidamente para formar el ion cianato, como se muestra en la siguiente ecuación:



La oxidación del ion cianuro posee un potencial de 3,04 V, lo que indica que ocurre espontáneamente. Posteriormente ocurre la oxidación del ion cianato con ozono, como se muestra en la siguiente ecuación:



Esta reacción de oxidación tiene un potencial de 2,86 V, lo que indica que esta reacción también ocurre espontáneamente. Se puede observar que los productos de dicha reacción son bicarbonato, nitrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso. Tanto el nitrógeno como el oxígeno, los cuales se liberan a la atmósfera, son componentes de la misma. El bicarbonato es un compuesto

químico cuyo efecto en fuentes acuosas se considera no nocivo, especialmente a la concentración esperada después de la reacción.

2.3. Diagrama de Pourbaix de oxidación-reducción

Los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas de especies químicas en función de dos propiedades: pH y potencial redox. Este tipo de diagramas permite determinar con facilidad las especies que se encuentran en equilibrio en una disolución, mediante la determinación de ambas propiedades. En el anexo 1, se presenta el diagrama Pourbaix del equilibrio de las especies del cianuro.

2.4. Cinética de la reacción de ozono

Existen dos tipos de estudios de cinética química que pueden realizarse; estudios homogéneos y heterogéneos. Los estudios homogéneos consisten en la mezcla homogénea de ozono con los agentes reductores; donde posteriormente se miden los cambios de concentración de las diferentes especies químicas. Debido a que se desea oxidar totalmente el agente reductor, se utiliza ozono en exceso. Por esta razón, los cálculos de la cinética de la reacción, deben de realizarse utilizando como base el reactivo limitante, el cual se denomina como "A". Para cualquier reacción irreversible de ozono sigue la siguiente ecuación general:



En la ecuación, "z" es el valor de los coeficientes del ozono, el agente reductor "A" y los productos de la reacción del subíndice correspondiente.

La ley cinética correspondiente para el ozono es:

$$r_A = z_{O_3} k C_{O_3}^n C_B^n \quad (\text{Ecuación 11})$$

En el estudio homogéneo, el coeficiente de transferencia de masa y la constante de velocidad de reacción pueden determinarse directamente a partir de resultados experimentales de cambios de concentración en función del tiempo. En una reacción homogénea la velocidad de reacción se encuentra en función de la concentración de los reactivos, la constante de velocidad y el orden de la reacción. Los estudios de reacciones homogéneas se realizan principalmente en dos tipos de reactores ideales, entre los cuales se encuentra el reactor tipo Batch.

2.5. Cinética química en reactores tipo Batch

Los reactores tipo Batch son recipientes en los que ocurren reacciones químicas. En estos reactores, la concentración y la temperatura de las diferentes especies químicas son iguales en todo el volumen del reactor. Esto permite asumir que el balance de materia de las diferentes especies presentes en el agua sean definidas de la siguiente forma:

$$\frac{-dN_A}{dt} = r_A V \quad (\text{Ecuación 12})$$

El término $\frac{-dN_A}{dt}$ representa el cambio molar del ozono en función del tiempo; r_A es la constante de velocidad de la reacción y “V” es el volumen del reactor. Es una magnitud negativa, debido a que la cantidad del agente reductor “A” es inversamente proporcional al tiempo transcurrido.

Al integrar la ecuación 12 desde un límite inicial en el inicio de la reacción, cuando todavía no hay conversión, hasta un factor de conversión X, se obtiene el tiempo “t” necesario para alcanzar la conversión X deseada:

$$t = N_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A V} \quad (\text{Ecuación 13})$$

3. METODOLOGÍA

3.1. Variables

La variable analizadas durante la reacción entre el gas ozono (O_3) y los iones de cianato (CNO^-) es el potencial de óxido reducción de la disolución en función del tiempo. Esto permite determinar la concentración de cianuro en función del tiempo indirectamente.

Tabla II. Variables analizadas

Variable dependiente	Variable independiente
Concentración de cianuro en función del tiempo [mg/L]	Tiempo [s]
Potencial de óxido reducción de la muestra [mV]	

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación del campo de estudios

El estudio se realizó utilizando aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest. Debido al contenido único de minerales en el agua residual de la muestra, la constante de cinética química del ozono es únicamente aplicable a ese caso en particular.

Los estudios se realizaron a temperatura ambiental. La reacción entre el gas ozono (O_3) y el ion cianato (CNO^-), se consideran como una reacción de pseudo primer orden respecto del ozono, y de grado cero respecto del ion cianato. La reacción ocurre en un estado homogéneo.

Debido a la velocidad de circulación del líquido, según la bomba se calculó un valor de número de Reynolds de 9 752. Valores superiores a 5 000 indican un flujo turbulento, lo que significa que existe un grado de mezcla que garantiza el estado homogéneo.

3.3. Recursos materiales disponibles

- Contenedor cilíndrico de una capacidad de 1 barril (158,97 L).
- Ozonizador marca Spartan Modelo AE12M con capacidad máxima de 58 g/h, alimentado con oxígeno gaseoso de 99.5% de pureza, 220/240 VAC, 50/60 Hz, 2,5/3,5 A.
- Bomba hidráulica para un flujo de recirculación mínimo de 8,3 LPM (0,5 m³/h).
- Sistema Venturi para incorporación de ozono al flujo de agua de recirculación.
- Sistema de tubería de ½ pulgada para recepción y descarga del agua de recirculación, en materiales resistentes al ozono.
- Carga de 220 scf (6 m³) de oxígeno (O_2) gaseoso grado industrial contenido en cilindro HP200 con, válvula CGA-540 a 2 000 psig.

- Regulador de presión de una etapa, cuerpo de bronce y diafragma de acero inoxidable, con rango de entrada de 0-3000 psig y rango de salida 0-100 psig, con fluxómetro incorporado con rango entre 0 y 50 LPM.
- Potenciómetro HI 98121 marca HANNA instruments. Precisión de las medidas: $\pm 0,05$ pH, ± 2 mV y $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Figura 1. **Equipo utilizado para calcular la velocidad de reacción del gas ozono con cianuro en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest**



Fuente: Planta El Jocote, en Escuintla.

3.4. Técnica cualitativa o cuantitativa

Para determinar la velocidad de la reacción entre el gas ozono con iones de cianato, se debe determinar el tiempo que transcurre desde el inicio de la reacción hasta que termine la misma. Existen varios métodos cuantitativos para la determinación de la concentración del ion cianuro y/o cianato, la más utilizada es la titulación con nitrato de plata. Con este método se puede determinar la concentración de los iones durante diferentes intervalos de tiempo, mediante la titulación de una muestra pequeña.

No se utilizó este método debido a que no es necesario determinar la concentración del ion cianato en cada punto de la reacción y debido a que la titulación en sí de cada muestra consume tiempo; la incertidumbre en función del tiempo sería muy alta.

Otro método muy utilizado para la determinación cuantitativa de concentración del ion cianuro y del ion cianato a partir del potencial de óxido-reducción (ORP), utilizando un potenciómetro con un sensor de oro-platino. Este método determina el punto inicial y final de la reacción entre el gas ozono y los iones de cianato con mucha exactitud, debido a que la medición es instantánea y el cambio en la magnitud del ORP es significativa. Este método fue el utilizado, ya que para el presente caso es el más preciso y rápido.

3.5. Recolección y ordenamiento de la información

Se agregó al reactor la muestra de aguas residuales. A continuación se agregó hidróxido de sodio (NaOH) hasta que el pH de la muestra tuviera nivel superior a 11. Se agregó cianuro de potasio (KCN) a la muestra, para establecer una concentración inicial de 100 ppm, asumiendo que la

concentración inicial de cianuro es despreciable a comparación de la nueva concentración. La concentración de 100 ppm es muy cercana a la concentración de iones de cianuro y cianato, graficadas en diagrama de Pourbaix utilizada (ver anexo 1).

Posteriormente se inició la incorporación del gas ozono al sistema. Se anotó el valor del potencial de óxido reducción (ORP) en función del tiempo. La reacción se llevó a cabo hasta obtener un valor constante de potencial redox; que es el momento en el cual el ozono alcanza un punto de saturación en el medio y la eliminación del ion cianato se completa. Se anotaron los valores de ORP en función del tiempo en tablas y se graficaron, para realizar un análisis estadístico de la correlación de datos.

Se realizó otra corrida con una concentración inicial 200 ppm de cianuro, para obtener más datos en función del tiempo, ya que la reacción consumirá el doble del tiempo debido a que la reacción es de primer orden respecto del cianuro.

3.6. Plan de análisis de resultados

Se utilizaron dos muestras del agua residuales del proceso MacArthur-Forrest, con el objetivo de realizar dos evaluaciones de la cinética del gas ozono en el medio, en dos mediciones independientes.

4. RESULTADOS

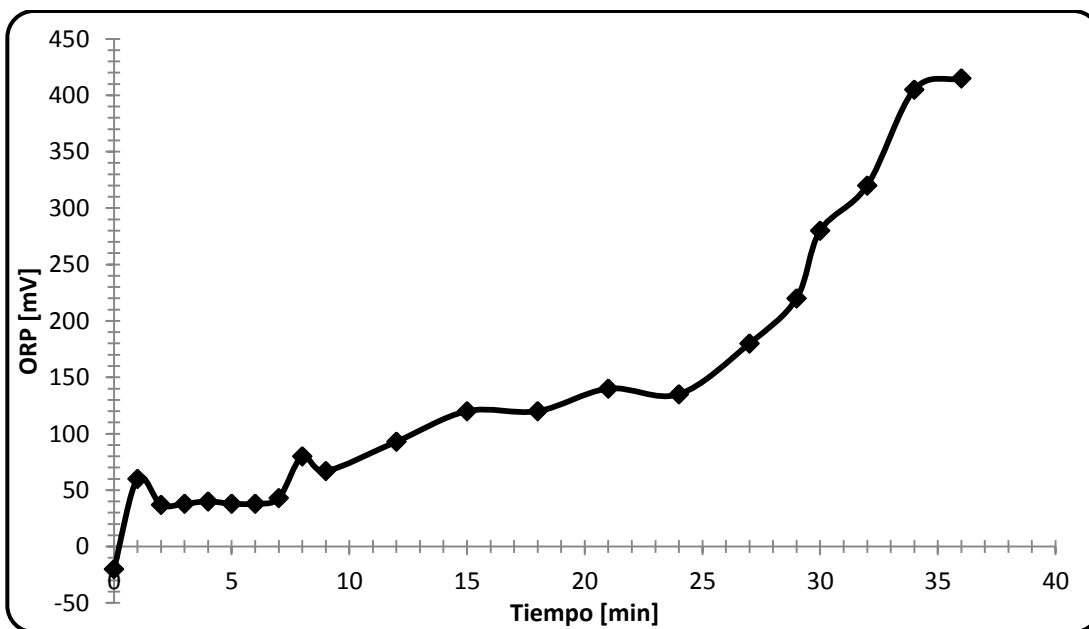
Tabla III. **Potencial de óxido-reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 100 ppm de cianuro de potasio (KCN)**

Tiempo [min]	ORP [mV]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	ORP [mV]	Temperatura [°C]
0	-20	30,0	15	120	32,0
1	60	30,3	18	120	31,8
2	37	30,1	21	140	31,7
3	38	30,2	24	135	32,1
4	40	30,4	27	180	32,5
5	38	30,0	29	220	32,1
6	38	31,0	30	280	31,9
7	43	31,3	32	320	32,5
8	80	31,2	34	405	31,4
9	67	31,3	36	415	31,3
12	93	31,5			

Fuente: elaboración propia.

Antes de iniciar la reacción, el valor inicial de ORP (-20 mV) indica que la única especie de cianuro en la muestra es ion cianato (CNO^-) según se puede observar en diagrama de ORP vs. pH para el sistema $\text{CN-H}_2\text{O}$ (ver el anexo 1). Esto significa que la única reacción que se lleva a cabo es la ecuación 9. También se puede observar que la temperatura durante la reacción no varía fuera de los límites de temperatura impuestos en las restricciones.

Figura 2. **Potencial de óxido reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 100 ppm de KCN**



Fuente: elaboración propia.

Se puede observar que el potencial de óxido reducción (ORP) aumenta fuertemente a partir del minuto 25 y culmina dicho crecimiento en el minuto 36, indicando el final de la reacción.

Tabla IV. **Pendiente de la función de concentración CNO^- en función del tiempo y constante de velocidad de la reacción**

$\frac{dN_{CNO^-}}{dt}$	r_{CNO^-}
$-7,4964 \times 10^{-5}$	$-1,1018 \times 10^{-6}$

Fuente: elaboración propia, con datos calculados.

Tabla V. **Potencial de óxido reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 200 ppm de KCN**

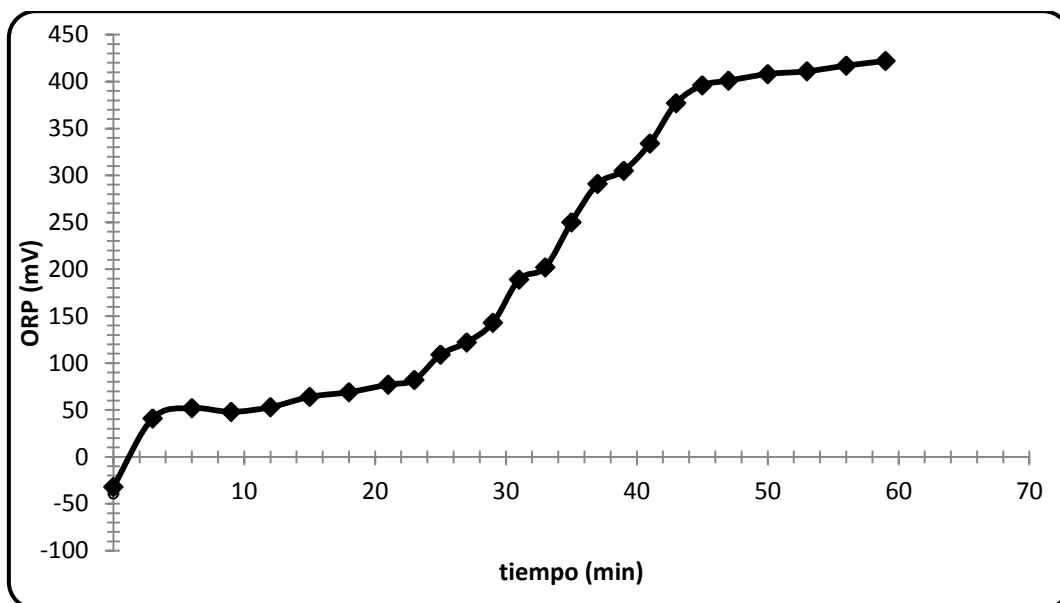
Tiempo [min]	ORP [mV]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	ORP [mV]	Temperatura [°C]
0	-32	29,5	33	202	32,0
3	41	30,6	35	250	31,3
6	52	30,3	37	291	31,9
9	48	30,3	39	305	32,1
12	53	30,3	41	334	32,5
15	64	30,2	43	377	32,1
18	69	30,4	45	396	32,5
21	77	30,0	47	401	32,6
23	82	31,0	50	408	33,0
25	109	31,3	53	411	33,1
27	122	31,2	56	417	33,2
29	143	31,4	59	422	32,8
31	189	31,5			

Fuente: elaboración propia.

Antes de iniciar la reacción, el valor inicial de ORP (-32 mV) indica que la única especie de cianuro en la muestra es ion cianato (CNO^-), según se puede observar en diagrama de ORP vs. pH para el sistema CN-H₂O (ver anexo 1). Esto significa que la única reacción que se lleva a cabo es la ecuación 9.

También se puede observar que la temperatura durante la reacción no varía fuera de los límites de temperatura impuestos en las restricciones.

Figura 3. **Potencial de óxido reducción en función de tiempo, muestra con concentración inicial de 200 ppm de KCN**



Fuente: elaboración propia.

Se puede observar que el potencial de óxido reducción (ORP) aumenta fuertemente a partir del minuto 30 y culmina dicho crecimiento en el minuto 57, indicando el final de la reacción.

Tabla VI. **Pendiente de la función de concentración CNO^- en función del tiempo y constante de velocidad de la reacción**

$\frac{dN_{CNO^-}}{dt}$	r_{CNO^-}
$-7,9148 \times 10^{-5}$	$-1,3245 \times 10^{-6}$

Fuente: elaboración propia, con datos calculados.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Se determinó que el valor de la velocidad de la reacción entre el gas ozono (O_3) con iones de cianato (CNO^-) en las aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest analizada, se encuentra en el rango de $1,1040 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$ a $1,4065 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$; un error de $\pm 15 \%$ a partir del valor medio $1,223 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$. La repetitividad de los datos obtenidos durante un experimento, es uno de los fundamentos del método científico. Desafortunadamente no siempre se obtienen los valores exactos al repetir la experimentación, ya que existe una incertidumbre en la determinación empírica de cualquier magnitud; debido a que existen muchos factores que pueden alterar los resultados y no siempre es posible eliminarlos.

Existen varios factores que afectan la velocidad de una reacción química, algunos de los cuales, puede ser impráctico tratar de controlarlos. La temperatura es uno de los factores más significativos en la velocidad de una reacción química. No se trató de controlar este factor debido a que resultaría impráctico tratar de aislar el sistema. Adicionalmente, en el caso particular de la velocidad de reacción entre el gas ozono (O_3) con iones de cianato (CNO^-), no tiene un efecto significativo cambios en la temperatura en el rango de 15°C a 40°C , rango en el cual se mantuvo en todo momento la muestra.¹⁷

¹⁷Eliminación de Cianuro por Oxidación con Ozono-Experiencia del CINVESTAV. <http://www.rilize.com/OZONO%20ELIMINACI%C3%93N%20DE%20CIANURO%20POR%20OXIDACI%C3%93N%20CON%20OZONO.pdf>. Consulta: 3 de agosto 2012. Consulta: 3 de agosto 2012.

Otro factor que puede afectar significativamente la confiabilidad de los resultados es el grado de homogeneidad del sistema. Se determinó que existe un flujo turbulento en el sistema mediante el cálculo del número adimensional Reynolds.

La magnitud del Reynolds calculada fue 9 752,75; cualquier magnitud del número de Reynolds superior a 5 000, indica que el flujo se encuentra en estado turbulento, lo que demuestra que el sistema está en estado homogéneo por la fuerte mezcla. Aun así, la determinación de la cinética de la reacción es una herramienta útil para determinar el tiempo que se necesitará para eliminar los iones de cianato en función del volumen del reactor y la cantidad a eliminar de cianato.

Uno de los accidentes de mayor impacto ambiental que involucró cianuro, fue la descarga de 100 000 m³ de aguas residuales con una concentración de 126 ppm de cianuro de la mina Baia Mare en Rumania.¹⁸ Utilizando el valor medio de la velocidad de la reacción en el rango de incertidumbre, se determinó que para tratar la cantidad de cianuro involucrada en dicho accidente, en un reactor de 150 m³ se necesitarían 334 horas de operación.

Asumiendo que cada día puedan realizar 4 horas de operación efectivas, se necesitarían 84 días laborales para el tratamiento de dichas aguas residuales.

¹⁸Poisoning of the river Tisza.<http://news.bbc.co.uk/2/hi/europe/642880.stm>. Consulta: 3 de agosto 2012.

El costo directo de las operaciones, entre consumo eléctrico del ozonificador y el consumo de oxígeno es aproximadamente Q 15 000. Si se utiliza el valor más alto de la velocidad de reacción, en el rango de incertidumbre, se necesitarán 385 horas; lo que indica 13 días más de labores y un costo de Q 18 000 de consumo eléctrico del ozonificador y consumo de oxígeno.

Esta estimación de cálculos permite visualizar que a pesar de existir una incertidumbre de 15 % entre el costo probable y el costo más alto para el caso del tratamiento de aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest, la diferencia de costos por incertidumbre no es superior a Q 3 000, en el tratamiento de 100 000 m³ con una concentración de 126 ppm de cianuro.

CONCLUSIONES

1. La ecuación que determina el tiempo de reacción del gas ozono (O_3) e iones de cianato (CNO^-) en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest analizadas es: $t = N_{A0} \int_0^1 \frac{dX}{-1,223 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}} \times V}$
2. La constante de velocidad de la reacción entre el gas ozono (O_3) e iones de cianato (CNO^-) en aguas de residuales de proceso MacArthur-Forrest analizadas, tiene un valor en el rango de $1,1040 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$ a $1,4065 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$, a un pH mayor de 11.
3. El rango de error en la determinación de la velocidad de la reacción es de $\pm 15 \%$, con un valor medio de $1,223 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$.
4. No se determinó la constante de velocidad de la reacción entre el gas ozono (O_3) con iones de cianuro (CN^-), debido a que se determinó que en las aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest analizada no se encontraba dicha especie según el diagrama en el anexo 1.

RECOMENDACIONES

1. Utilizar el valor de la constante de velocidad de la reacción entre cianato y ozono en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest, para estimar el tiempo de reacción en función del volumen de la planta de tratamiento de desechos y la cantidad de cianuro que debe de ser tratada.
2. Determinar la velocidad de la reacción entre ozono y otros compuestos que pueden tener concentraciones significativas en aguas residuales del proceso MacArthur-Forrest.
3. Analizar la posibilidad de utilizar luz ultravioleta como catalizador de la reacción entre gas ozono e iones de cianato.

BIBLIOGRAFÍA

1. BELTRÁN, Fernando J. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Boca Raton, Florida: LewisPublishers, 2004. 358 p. ISBN: 1-56670-629-7.
2. CHANG, Raymond. *Química*. 6a ed. México: McGraw-Hill, 1999. 995 p. ISBN 970-10-1946-6.
3. ESPAÑA. Principado de Asturias. *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina* [en línea]. Disponible en la web: <http://www.tdx.cat/handle/10803/31849> [consulta: agosto 2012].
4. FOGLER, H. Scott. *Elements of chemical reaction engineering*. 4a ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 2006. 1080 p.
5. HOGNESS, T. R. *Qualitative analysis and chemical equilibrium*. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1966. 590 p.
6. SRITHAMMAVUT, Waroonkarn. *“Modeling of Gold Cyanidation”*. Tesis de Master en Ciencia (Tecnología). Finlandia. Lappeenranta University of Technology, 2001. 180 p.

APÉNDICES

Apéndice 1. Cálculo de la velocidad de reacción entre iones de cianato y gas ozono, utilizando los datos empíricos recolectados

$$r = \frac{1}{V} \frac{dNa}{dt}$$

Donde:

- “r” es la velocidad de reacción
- “V” es el volumen del reactor
- $\frac{dNa}{dt}$ es el cambio de concentración dividido por el tiempo.

$$r = \frac{1}{68,04 L} \frac{(0 - 0,16192)mol}{(2160 - 0)s} = -1,1017 \times 10^{-6} \frac{mol}{L s}$$

$$r = \frac{1}{68,04 L} \frac{(0 - 0,3238)mol}{(3540 - 0)s} = -1,345 \times 10^{-6} \frac{mol}{L s}$$

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. Cálculo del valor medio entre ambas mediciones

$$Me = \frac{|\Sigma X|}{n}$$

Donde:

- “Me “ es el valor medio
- ΣX es la sumatoria de los valores
- “n” es el número de los valores

$$Me = \frac{|(-1,1017 - 1,345) \times 10^{-6}|}{2} = 1,223 \times 10^{-6} \frac{mol}{L s}$$

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 3. Cálculo del porcentaje de error de los valores determinados

$$\%_{error} = \frac{|X - Me|}{Me} \times 100\% \times 1.5$$

Donde:

- “X” valor máximo o mínimo determinado
- “Me” valor medio

$$\%_{error} = \frac{|(1,1017 + 1,223) \times 10^{-6}|}{1,223 \times 10^{-6}} \times 100\% \times 1.5 = 14,88\%$$

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 4. **Cálculo del tiempo requerido para eliminar 126 ppm de cianuro en 100 000 m³ de aguas residuales**

$$t = N_{Ao} \int_0^1 \frac{dX}{-r_A V}$$

Donde:

- “ N_{Ao} ” es la cantidad inicial del reactivo
- “ r_A ” es la velocidad de la reacción
- “ V ” es el volumen del reactor

$$t = 290,235 \text{ mol} \int_0^1 \frac{1}{-1,223 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}} (150 \times 10^3 \text{ L}) = 1582,09 \text{ s}$$

$$1582,09 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 26,4 \text{ min} \sim 30 \text{ min}$$

$$100\,000 \text{ m}^3 \times \frac{30 \text{ min}}{150 \text{ m}^3} = 20\,000 \text{ min} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 334 \text{ h} \times \frac{1 \text{ día}}{4 \text{ h}} = 84 \text{ días}$$

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 5. **Cálculo de consumo y costo de electricidad del ozonificador**

$$P = \sqrt{3} \times 0,9 \times A \times V$$

Donde:

- “P” es la potencia
- “A” son los amperios que utiliza el equipo
- “V” es el voltaje que utiliza el equipo

$$P = \sqrt{3} \times 0,9 \times 10 A \times 220 V = 3.43 \frac{kW}{h}$$

$$3.43 \frac{kW}{h} \times \frac{Q 2,0986}{\frac{kW}{h}} = Q 2 404,20$$

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 6. **Cálculo de consumo y costo de oxígeno (alimentación de ozonificador).**

$$20\ 000 \text{ min} \times \frac{20 L O_2}{1 \text{ min}} \times \frac{Q 250}{6\ 600 L} = Q 15\ 151,5$$

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 7. Cálculo de número de Reynolds

$$\dot{v} = 0,5 \frac{m^3}{h} \times \frac{1 h}{3600 s} = 1,39 \times 10^{-4} \frac{m^3}{s} \text{ (flujo de la bomba)}$$

$$D = 0,0158 \text{ m (diámetro de la tubería)}$$

$$s = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi 0,0158^2}{4} = 1,961 \times 10^{-4} m^2 \text{ (área transversal de la tubería)}$$

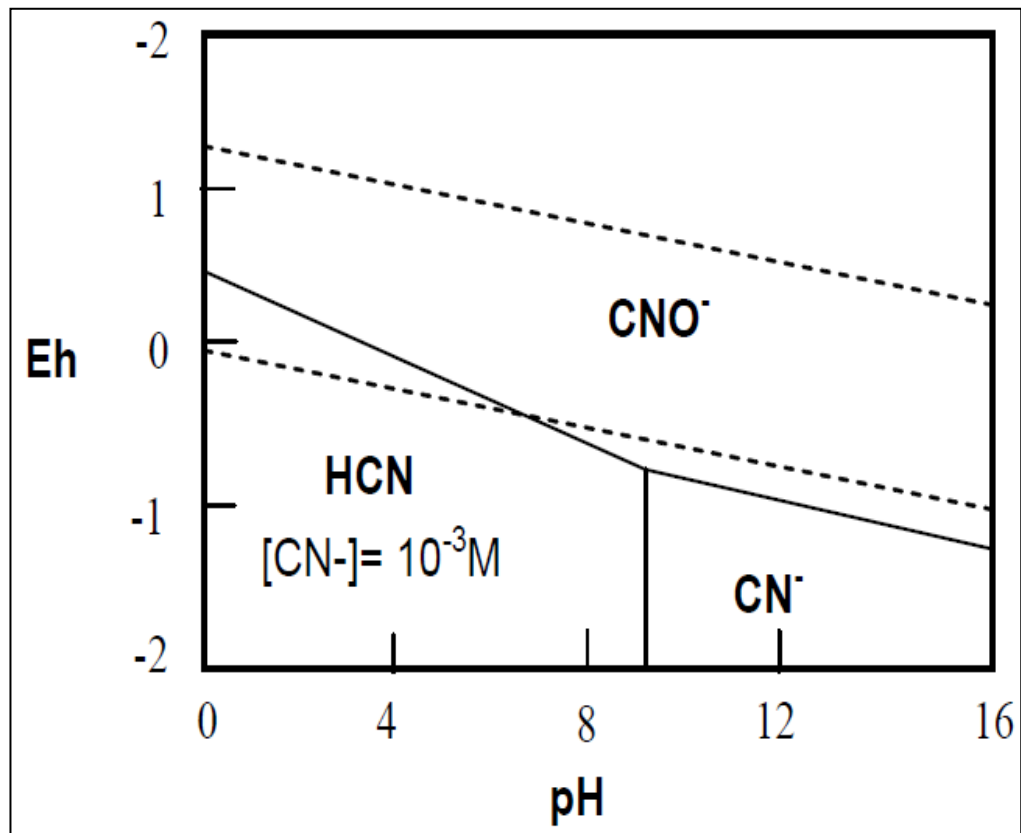
$$\bar{V} = \frac{\dot{v}}{s} = \frac{1,39 \times 10^{-4} \frac{m^3}{s}}{1,961 \times 10^{-4} m^2} = 0,708 \frac{m}{s}$$

$$Re = \frac{\bar{V} D \rho}{\mu} = \frac{0,708 \times 0,0158 \times 1000}{0,001147} = 9752,75$$

Fuente: elaboración propia.

ANEXOS

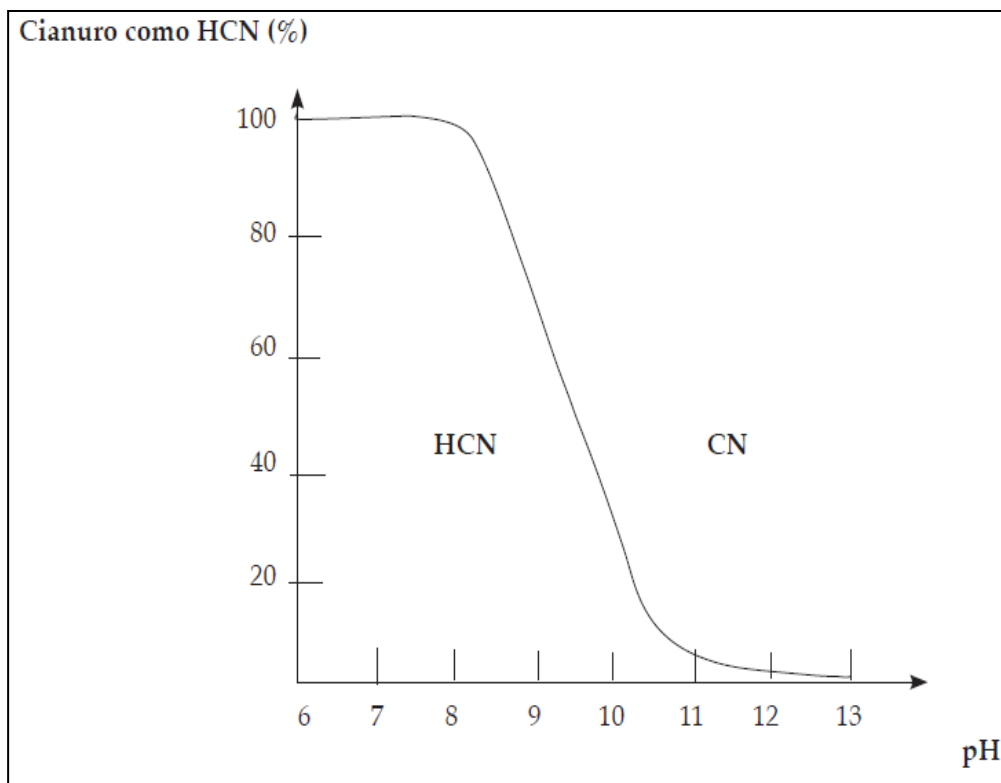
Anexo 1. Diagrama ORP vs. pH para el sistema CN v. H₂O a 25°C



Fuente: PÉREZ DOMÍNGUEZ, Julio César. Comportamiento electroquímico del cianuro.

p. 67.

Anexo 2. **Formación de cianuro de hidrógeno y cianuro libre en soluciones acuosas en función del pH**



Fuente: PÉREZ DOMÍNGUEZ, Julio César. Comportamiento electroquímico del cianuro.
p. 66.