



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA.
UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD.
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA.

TEMA:

**TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS, APLICANDO PERÓXIDO DE
HIDRÓGENO EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC.**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA.**

AUTORA:

BETSY BEATRIZ OLARTE PAMBI.
0706385366

TUTOR:

ING. BYRON LAPO, Mg. Sc.

Machala, Octubre - 2015.

FRONTISPICIO

TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS, APLICANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC.

Egda. Betsy Beatriz Olarte Pambi

AUTORA

0706385366

betsy_olarte@hotmail.com

Ing. Byron Gonzalo Lapo Calderón, Mg. Sc.

TUTOR

0704203439

byronglc@gmail.com

EVALUACIÓN

Certifico haber leído y aprobado el documento del Trabajo de Titulación presentado por la Srta. Betsy Beatriz Olarte Pambi, egresada de la carrera de Ingeniería Química, cuyo título es: **TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS, APLICANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC**; el mismo que fue revisado sistemáticamente y con sujeción a las normas establecidas para su elaboración, de esta forma autorizo su presentación.

El trabajo de titulación ha cubierto los requisitos exigidos por la Universidad Técnica de Machala para que los autores puedan tener derecho a grado.

Dr. Freddy Alberto Pereira Guanuche.
C.I: 070207882-5
Miembro C.E. Principal 1

Ing. José Humberto Ayala Armijos.
C.I: 070401880-3
Miembro C.E. Principal 2

Ing. Luis Alberto Cedeño Sares Mg.C.A.
C.I: 070317131-4
Miembro C.E. Principal 3

DEDICATORIA.

Agradezco en primera instancia a mi Dios por haberme guiado a culminar esta etapa de mi vida profesional.

A mis padres: Narciso de Jesús Olarte Orellana y Mónica Patricia Pambi Capa como también a mis hermanos: Jefferson Olarte Zambrano, Liliana, Eder y Naomi Olarte Pambi, por el apoyo incondicional que me ofrecen para poder alcanzar un triunfo más en mi vida.

Betsy Beatriz Olarte Pambi

AGRADECIMIENTO.

A mis padres por haberme incentivado a culminar mi carrera profesional.

Al Dr. Claudio Suarez, el Ing. Byron Lapo, por su apoyo en el presente trabajo de investigación.

Al Ing. Luis Castro y a su empresa minera Franromec, por el apoyo financiero a esta investigación.

A la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, quien ha guiado mi formación profesional.

Betsy Beatriz Olarte Pambi

RESUMEN.

TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS, APLICANDO PERÓXIDO DE HIDROGENO EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC.

AUTORA

Egda. Betsy Beatriz Olarte Pambi

TUTOR

Ing. Byron Gonzalo Lapo Calderón, Mg. Sc.

Para la recuperación de oro es aplicado el proceso de lixiviación con cianuro, el cual por ser un compuesto altamente tóxico, se ha propuesto la eliminación del mismo en nuestro país. En respuesta a ello, se ha planteado en el uso de un lixiviante menos nocivo como la Tiourea, no obstante, ambos procesos generan residuos líquidos, los cuales necesitan un tratamiento para abatir los contaminantes. La presente investigación tiene como objetivo determinar la cinética de remoción de Cianuro y de Tiourea de los residuos líquidos provenientes del proceso de extracción aurífera de la empresa FRANROMEC, mediante el estudio de un proceso físico-químico basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2). Para las cuantificaciones de Cianuro, Tiourea y Peróxido de Hidrógeno se utilizó el método colorimétrico, empleando la espectrofotometría UV-VISIBLE, del cual se obtuvieron datos de degradación de los compuestos contaminantes en el tiempo, para así realizar un análisis matemático, aplicando programas de cálculo numérico y representación gráfica como Origin y Matlab determinando los parámetros cinéticos como: constantes cinéticas (k), ordenes de reacción, leyes de velocidad de reacción, mecanismos de reacción, energía de activación (E_a), ecuaciones diferenciales que permiten desarrollar el balance de masa y finalmente se realizó una comparación de ajuste de los datos experimentales y los datos simulados lo que demostró un ajuste lineal. El abatimiento de Cianuro y Tiourea se realizó en condiciones estequiométricas, subestequiométricas, sobreestequiométricas con respecto a $CN:H_2O_2$ y $TU:H_2O_2$ y con variación de temperaturas de 20, 25, 30, 35, 40 °C. Como también se evaluó a 293 °K el porcentaje de remoción de Cianuro del 96% en condición 1:1 y el 89,44% de eliminación de Tiourea en condición 1:4 ya que para la condición 1:1 de $TU: H_2O_2$, se determinó el 32% de remoción, manifestando que el mejor resultado de degradación de Tiourea se consiguió en la condición sobreestequiométrica.

Palabras Clave: Cianuro, Tiourea, Peróxido de Hidrógeno, Espectrofotometría UV-VISIBLE,

ABSTRACT

MINERS LIQUID WASTE TREATMENT, USING HYDROGEN PEROXIDE IN THE MINING COMPANY FRANROMEC.

AUTHOR

Egda. Betsy Beatriz Olarte Pambi

ADVISER

Ing. Byron Gonzalo Lapo Calderón, Mg. Sc.

For gold recovery it is applied the cyanide leaching process, which being a highly toxic compound has proposed its elimination in our country. In response, it has been proposed the use of a less harmful as thiourea leaching, however, both processes generate liquid waste, which need treatment to abate the pollutants. This research aims to determine the kinetics of removal of cyanide and thiourea of liquid waste from the process of gold mining company FRANROMEC, by studying a physical-chemical process based on the use of hydrogen peroxide (H_2O_2). The colorimetric method was used for quantification of cyanide, thiourea and hydrogen peroxide, using UV-visible spectrophotometry, which data degradation of pollutant compounds were obtained in time in order to perform a mathematical analysis using calculation programs kinetic constants (k), orders of reaction, reaction rate laws, reaction mechanisms, activation energy (E_a), differential equations to develop balance: numerical and graphical representation as Origin and Matlab kinetic parameters as determined mass and finally a comparison of fit of the experimental data and the simulated data which showed a linear fit performed Cyanide abatement Thiourea was performed at stoichiometric conditions, substoichiometric, superstoichiometric regarding $CN:H_2O_2$ and $TU:H_2O_2$ and temperature variation of 20, 25, 30, 35, 40 ° C. Was assessed as 293 K the cyanide removal percentage of 96% in condition 1:1 and 89.44% removal of Thiourea in condition 1:4 as to the condition 1:1 $TU:H_2O_2$, 32% removal was determined, stating that the best result was achieved Thiourea degradation in sobreestequiométrica condition.

Keywords: Cyanide, Thiourea, Hydrogen Peroxide, UV-visible Spectrophotometry,

ÍNDICE

FRONTISPICIO.....	ii
EVALUACIÓN.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	3
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1. MINERÍA EN EL ECUADOR.....	3
1.2. COMPAÑÍA MINERA FRANROMEC.....	3
1.2.1. Datos Generales.....	4
1.2.2. Procesamiento de minerales para la obtención de los efluentes contaminados.....	4
1.3. QUÍMICA DEL CIANURO.....	4
1.3.1. Efectos del Cianuro.....	5
1.3.2. Usos del Cianuro.....	5
1.4. QUÍMICA DE LA TIOUREA (CH ₄ N ₂ S).....	6
1.4.1. Efectos de la Tiourea.....	6
1.4.2. Usos de la Tiourea.....	6
1.5. QUÍMICA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H ₂ O ₂).....	6
1.5.1. Usos del Peróxido de Hidrógeno.....	6
1.6. EFLUENTES INDUSTRIALES.....	6
1.7. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.....	7
1.8. TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS.....	8
1.8.1. Oxidación del Cianuro con Peróxido de Hidrógeno.....	8
1.8.2. Oxidación de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno.....	8
1.9. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	9
1.9.1. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV/VIS).....	9
CAPÍTULO II.....	10
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	10
2.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	10
2.2. ÁREA DE ESTUDIO.....	10

2.3.	UNIVERSO Y MUESTRA.....	10
2.4.	TIPO DE MUESTRAS.....	10
2.5.	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	10
2.5.1.	Materiales.....	10
2.5.2.	Equipos.....	11
2.5.3.	Reactivos.....	11
2.6.	MÉTODOS.....	11
2.6.1.	Tipo de investigación.....	11
2.7.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	11
2.7.1.	Naturaleza de los efluentes a experimentación.....	11
2.7.2.	Muestreo, preservación y tratamiento previo de las muestras.....	12
2.7.3.	Experimentos en reactores de laboratorio.....	12
2.7.4.	Método para la degradación de Cianuro.....	13
2.7.5.	Método para la degradación de Tiourea.....	14
2.7.6.	Análisis de muestras.....	15
2.8.	PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CIANURO, TIOUREA Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS (UVMINI-1240).....	15
2.8.1.	Método para la cuantificación de Cianuro.....	15
2.8.1.1.	Obtención de recta de calibración para Cianuro.....	15
2.8.1.2.	Toma de muestras para cuantificación de Cianuro.....	16
2.8.2.	Método para la cuantificación de Tiourea.....	16
2.8.2.1.	Obtención de recta de calibración para Tiourea.....	16
2.8.2.2.	Toma de muestras para cuantificación de Tiourea.....	16
2.8.3.	Método para la cuantificación de Peróxido de Hidrógeno.....	16
2.8.3.1.	Obtención de recta de calibración para Peróxido de Hidrógeno.....	17
2.8.3.2.	Toma de muestras para cuantificación de Peróxido de Hidrógeno.....	17
2.9.	MÉTODO PARA EL ANÁLISIS MATEMÁTICO.....	17
CAPÍTULO III.....		19
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
3.1.	DETERMINACIÓN DE LA LEY CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE ABATIMIENTO DE CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	19
3.2.	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN PROBABLE.....	25
3.3.	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN PROBABLE PARA LA REACCIÓN DE TIOUREA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO VARIANDO LAS RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS.....	29

3.4. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN PROBABLE PARA LA REACCIÓN DE TIOUREA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SISTEMA.	33
CONCLUSIONES.....	35
RECOMENDACIONES.....	36
BIBLIOGRAFÍA.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Clasificación del Cianuro.	5
Figura 2. Diagrama del proceso de recuperación de oro y generación de residuos líquidos, provenientes de la lixiviación con Cianuro y Tiourea.....	13
Figura 3. Diagrama de flujo del desarrollo experimental para el tratamiento de RILs Cianurados y Tioureados con Peróxido de Hidrogeno.	18
Figura 4. Evolución de la cinética de abatimiento de Cianuro con Peróxido de Hidrógeno a 293.15 K.	19
Figura 5. Variación del logaritmo de la velocidad de reacción versus el logaritmo de la concentración de cianuro a 293.15 K.	20
Figura 6. Análisis integral para reacción de orden uno y dos a 293.15 K.	21
Figura 7. Efecto de la variación en relación estequiométrica CN:H ₂ O ₂ en condición subestequiométrica a 293.15 K.	21
Figura 8. Efecto de la variación en relación estequiométrica CN: H ₂ O ₂ en condición sobreestequiométrica a 293.15 K.	22
Figura 9. Efecto de la temperatura en la constante cinética.	22
Figura 10. Esquema conceptual de solución y búsqueda de parámetros del modelo. .	25
Figura 11. Evaluación simultanea de datos experimentales en condición subestequiométrica respecto al modelo de reacción planteado a 293.15 K.	26
Figura 12. Evaluación simultanea de datos experimentales en condición sobreestequiométrica respecto al modelo de reacción planteado a 293.15 K.....	28
Figura 13. Bifurcación de mecanismos de reacción para oxidación de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno.	30
Figura 14. Esquema conceptual de solución y búsqueda de parámetros del modelo. .	30
Figura 15. Evaluación simultanea de datos experimentales variando la estequiometria del sistema respecto al modelo de reacción planteado a 293.15 K.....	32
Figura 16. Evaluación simultanea de datos experimentales variando temperatura respecto al modelo de reacción planteado en condición estequiométrica 1:1.....	33
Figura 17. Compañía Minera Franromec, ubicada en la Provincia del Azuay.	40
Figura 18. Toma de residuos líquidos cianurados y tioureados provenientes del proceso de adsorción.	40
Figura 19. Abatimiento de Cianuro con Peróxido de Hidrógeno.	40
Figura 20. Toma de muestras para cuantificar Cianuro y Peroxido de Hidrógeno.....	41
Figura 21. Determinación de Cianuro y Peróxido de Hidrogeno en Espectrofotómetro UV-VIS (1240-ZHIMADZU).....	41
Figura 22. Abatimiento de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno.	41
Figura 23. Toma de muestras para cuantificar Tiourea	42
Figura 24. Determinación de Tiourea en Espectrofotómetro UV-VIS (1240-ZHIMADZU).	42
Figura 25. Piscinas de almacenamiento de residuos líquidos mineros.....	42
Figura 26. Recta de calibración para Cianuro.....	43
Figura 27. Recta de calibración para Tiourea.	43
Figura 28. Recta de calibración para Peróxido de Hidrogeno.....	43

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Relaciones molares entre Cianuro y Peróxido de Hidrogeno.....	14
Tabla 2. Relaciones molares entre Tiourea y Peróxido de Hidrogeno.	15
Tabla 3. Resumen del análisis lineal de la figura 5.	20
Tabla 4. Análisis de la variación de la temperatura con la constante cinética.....	23
Tabla 5. Datos de ajuste de los datos experimentales a valores simulados en condición subestequiométrica.	26
Tabla 6. Datos de ajuste de datos experimentales a valores simulados en condición sobrestequiométrica a 293.15 K.	28
Tabla 7. Datos de ajuste de datos experimentales a valores simulados.....	33
Tabla 8. Datos de ajuste de datos experimentales a valores simulados.....	34

INTRODUCCIÓN.

La industria minera en el Ecuador surge desde la época preincaica, debido a que es la principal actividad económica de los habitantes (1), para ello en el Ecuador se citan cinco distritos mineros: Portovelo, Ponce Enríquez, Loja, Zamora y Morona. Ya que en la región sur del País, esta se ha desarrollado con un gran potencial, debido al hallazgo de minerales ricos (oro y plata) y de materiales de gran valor monetario, usados para fines comerciales y de inversiones.

El distrito de Ponce Enríquez se descubrió en 1985 debido a los deslaves provocados por el fenómeno del niño, ya que se encontraron minerales de alta ley, razón por la cual la mayoría de los habitantes optaron por ejecutar este tipo de actividad, por las ventajas que ofrecen, como: buenos salarios, seguros de vida, horarios flexibles, etc.

Una de las concesiones mineras pertenecientes al distrito de Ponce Enríquez, provincia del Azuay, en la parroquia San Gerardo, es la compañía minera FRANROMEC, planta de beneficio PAZ BORJA, que realiza procesos para la recuperación de oro y plata, aplicando métodos de flotación y lixiviación, en donde utilizan Cianuro y Tiourea (en desarrollo de investigación dentro de un convenio marco entre la UTMACH y FRANROMEC).

Desde la óptica ambiental, esta actividad incide en la contaminación de los cuerpos de agua, mediante la descarga de efluentes tóxicos en los mismos; entre estos compuestos se encuentran los metales pesados generados por los diversos procesos que se emplean para la recuperación de oro, tales como: la amalgación con mercurio, flotación y lixiviación (Cianuro y Tiourea). Siendo el último proceso uno de los métodos más rentables a emplear, por sus bajos costos de producción (2) (3) y su alto rendimiento en tratar minerales lixiviables y sulfurados, para la obtención del metal precioso.

La problemática asociada al proceso de lixiviación, es el impacto ambiental creado por esta actividad (4), ya que emplean como agente lixivante el Cianuro, compuesto que ha sido restringido en los últimos años por su alto carácter tóxico, por ello se propone como línea alternativa el uso de un lixivante menos nocivo como la Tiourea, ambos procesos generan residuos líquidos que si no se aplica un tratamiento ocasionan la contaminación en los efluentes generada por las continuas descargas de soluciones con niveles altos en Cianuro y Tiourea, considerados compuestos altamente tóxicos que se pueden presentar en forma libre o formando compuestos complejos (5). Esto conlleva a la destrucción de la biota (6), afectando a productores acuícolas, agrícolas y ganaderos, y la población en general, provocando enfermedades cancerígenas, gastrointestinales, cardiovasculares etc.

Ya que el control de la emisión de contaminantes en los efluentes mineros, por parte de las empresas, es una obligación legal en la actualidad, siendo el límite permisible de descarga de Cianuro de 0,01 mg/l (TULAS, 2011). Entidades como: La Agencia de Regulación y Control Minero (ARCOM), Secretaria Nacional del Agua (SENAGUA), y el Ministerio del Ambiente (MAE), son, por parte del gobierno, los responsables del hacer cumplir las normativas vigentes, desembocando en caso de incumplimiento en cierres parciales de las actividades de las plantas, lo que a su vez repercute en problemas económicos y sociales para los involucrados directamente.

El problema científico a esta investigación, es la necesidad de obtener parámetros cinéticos para la remoción de Cianuro y de Tiourea de los residuos líquidos mineros, ya que la mayoría de industrias metalúrgicas auríferas, con inconvenientes de efluentes cianurados y tioureados no cuentan con estos parámetros, que les permitan diseñar y operar sus plantas de tratamiento de residuos líquidos.

Por ello esta investigación, propone un tratamiento de residuos líquidos mineros, con el objetivo de determinar la cinética de remoción de Cianuro y de Tiourea, provenientes del proceso de extracción aurífera de la empresa FRANROMECA, mediante el estudio de un proceso físico-químico basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2).

Con éste estudio se obtendrán datos cinéticos tales como: orden de reacción, constante de velocidad, energía de activación, efecto de otros oxidantes conexos, para de esta manera determinar modelos cinéticos que permitan determinar parámetros de diseño previo al dimensionamiento e implementación de reactores a escala industrial aplicados al tratamiento de efluentes y poder llegar a los límites permisibles de descarga de Tiourea y Cianuro (NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA). Y así de esta manera se contribuye con los empresarios mineros en la implementación de un método oxidativo de los contaminantes, mejorando la calidad de agua requerida para su posterior reutilización o de conseguir un nivel permisible que estos no causen consecuencias graves al depositarse en los efluentes.

PROBLEMA CIENTÍFICO.

Necesidad de obtener parámetros cinéticos para la remoción de Cianuro y de Tiourea de los residuos líquidos mineros, ya que la mayoría de industrias metalúrgicas auríferas, con inconvenientes de efluentes cianurados y tioureados no cuentan con estos parámetros, que les permitan diseñar y operar sus plantas de tratamiento de residuos líquidos.

HIPÓTESIS.

La remoción de Cianuro y Tiourea se consigue mediante la aplicación de Peróxido de Hidrógeno como método oxidativo fisicoquímico.

OBJETIVO GENERAL.

Determinar la cinética de remoción de Cianuro y de Tiourea de los residuos líquidos, provenientes del proceso de extracción aurífera de la empresa FRANROMEC, mediante el estudio de un proceso físico-químico basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Desarrollar ensayos experimentales a escala laboratorio, para el tratamiento de remoción de Cianuro y Tiourea con Peróxido de Hidrógeno.
- Determinar la cinética de remoción de Cianuro en un método de oxidación: H_2O_2 ; del proceso de lixiviación con cianuros.
- Determinar la cinética de remoción de Tiourea en un método de oxidación: H_2O_2 ; del proceso de lixiviación con Tiourea.

CAPÍTULO I

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.1. MINERÍA EN EL ECUADOR.

El proceso de la minería involucra a la metalurgia extractiva que se encarga de separar los metales de mayor interés, hasta producirlos en un estado de relativa pureza para poderlos utilizar. La industria minera, en particular a la explotación de los metales preciosos, ha tenido un peso importante en el desarrollo de la economía mundial a lo largo de la historia. (7)

Por ende la actividad minera en nuestro País se destaca por la extracción de minerales valiosos de la corteza terrestre y se remonta en la época preincasica, teniendo lugar a finales de los años 70, donde su primera explotación se sitúa en los flujos de obsidiana de Mullumica en la cordillera Real, el oro y la plata fueron extraídos de ríos y túneles de Nambija, Zaruma y Rio Santa Bárbara. Y tras la quiebra de la Compañía Industrial Minera Asociada (CIMA), que explotaban oro al sur del Ecuador en la zona de Portovelo-Zaruma, la empresa SADCO (South American Development Company), solicita el control de los depósitos de Zaruma a la compañía CIMA. (8)

En los primeros años de los 80 emergen dos nuevos distritos mineros: Nambija en la región amazónica y Ponce Enríquez en los flancos suroccidentales de los Andes. Los dos impulsados tanto por los incrementos de los precios internacionales del oro como por la crisis del agro de la costa ecuatoriana generada por el fenómeno de El Niño. Su organización giró alrededor de cooperativas que agrupaban a sociedades de mineros informales, con escaso trabajo técnico-científico agregado en sus labores de producción. (9)

El Ecuador tiene cinco distritos mineros: Portovelo, Ponce Enríquez, Loja, Zamora y Morona. El distrito de Ponce Enríquez se descubre en el año 1985, a partir del descubrimiento de los yacimientos de oro a raíz de los deslaves provocados por el fenómeno de “El niño” en el año de 1983 y según ARCOM (la Agencia de Regulación y Control Minero del Azuay), en Ponce Enríquez existen 50 concesiones mineras metálicas y ocho concesiones mineras no metálicas activas. (8)

1.2. COMPAÑÍA MINERA FRANROMEC.

La Compañía Minera Franco Romero & Castro “FRANROMEC Cia.Ltda” se localiza al Sur Occidente de la Provincia del Azuay, está ubicada en el sitio “La Fortuna”, parroquia Zhumiral, cantón Ponce Enríquez a unos 700 m.s.n.m, limita al norte con los cantones Naranjal y Cuenca, al sur con la parroquia Tendales del cantón El Guabo, al Este los cantones, Cuenca, Santa Isabel y Pucará; y, al Oeste con las parroquias de Tenguel y Balao. Tiene una extensión de 639 Km².

En la empresa se practican diversas actividades para la recuperación del metal rico (oro y plata), basados en procesos tales como: molienda, para recuperar lo que es el llamado oro grueso, procesos de gravimetría, de concentración (flotación), de disolución (lixiviación con Cianuro y Tiourea como desarrollo de investigación).

1.2.1. Datos Generales.

- **Nombre de la compañía minera:** Compañía Minera FRANROMEC.
- **Nombre o razón social de la planta de beneficio:** Planta de Beneficio de Minerales Auríferos Paz Borja.
- **Nombre o razón social del titular:** FRANROMEC Cía. Ltda.
- **Registro único de contribuyentes (ruc):** 0791745004001.
- **Coordenadas:** UTN 651.517E; 9.665.996N
- **Representantes Legales:** Ing. Luis Castro Salcedo; Sr. Telmo Romero y el Sr. Ruperto Franco.

1.2.2. Procesamiento de minerales para la obtención de los efluentes contaminados.

Luego de la extracción del mineral rico provenientes de la minería subterránea, este es transportado hacia los patios de almacenamiento, para su posterior trituración primaria en trituradoras mandíbulas, y pasar a la etapa de molienda, en donde utilizan molinos chilenos, en esta etapa las partículas se reducen de tamaño por la combinación de impacto y abrasión con cuerpos moledores, ya sea en seco o como una suspensión en agua (pulpa), produciendo la conminución de las partículas de la mena que son reducidas en tamaño de 10 a 300 micrones. (10)

Rápidamente esta pulpa pasa a través de una fajas transportadoras las cuales se encuentran equipadas por una especie de alfombras acolchonadas las cuales se encargan de atrapar el oro grueso, para ser llevadas a una etapa de amalgación con mercurio, mientras que las arenas de granulometría más finas pasan a piscinas de almacenamiento, para ser tratadas con un agente lixiviante, a esta etapa se la conoce como lixiviación, para lo cual utilizan el Cianuro de Sodio y Tiourea como lixiviantes para recuperación del oro.

Luego de haber culminado con la etapa de lixiviación esta pasa a la etapa de adsorción, para lo cual emplean carbón activado, que tiene el objetivo de atrapar el oro disuelto, en sus micros poros, después de la adsorción el carbón preñado se criba y se almacena en sacos. Mientras tanto las colas residuales del proceso de lixiviación son transportadas a unas relaveras llamadas colas finales de lixiviación, las cuales necesitan tratamiento.

1.3. QUÍMICA DEL CIANURO.

El Cianuro es un grupo químico conformado por un átomo de carbono unido a un átomo de nitrógeno mediante enlace triple (11) y es un químico altamente reactivo y muy tóxico, es utilizado en la actualidad debido al éxito de la lixiviación química en metalurgia de metales pesados. (12), el cual es desechado al medioambiente a través de efluentes acuosos por las diferentes actividades industriales relacionadas a recubrimientos metálicos, electrólisis con aluminio, gasificación del carbón, electrónicos, fibras sintéticas y plásticas, y la minería. (13).

Las principales sales simples de Cianuro empleadas en la recuperación de oro son: los Cianuros de Sodio y cianuros de Potasio, que pueden ser disueltas e ionizadas en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre. (14)



Ec. 1

A continuación se muestra de manera resumida, la siguiente figura acerca de la clasificación del cianuro total.

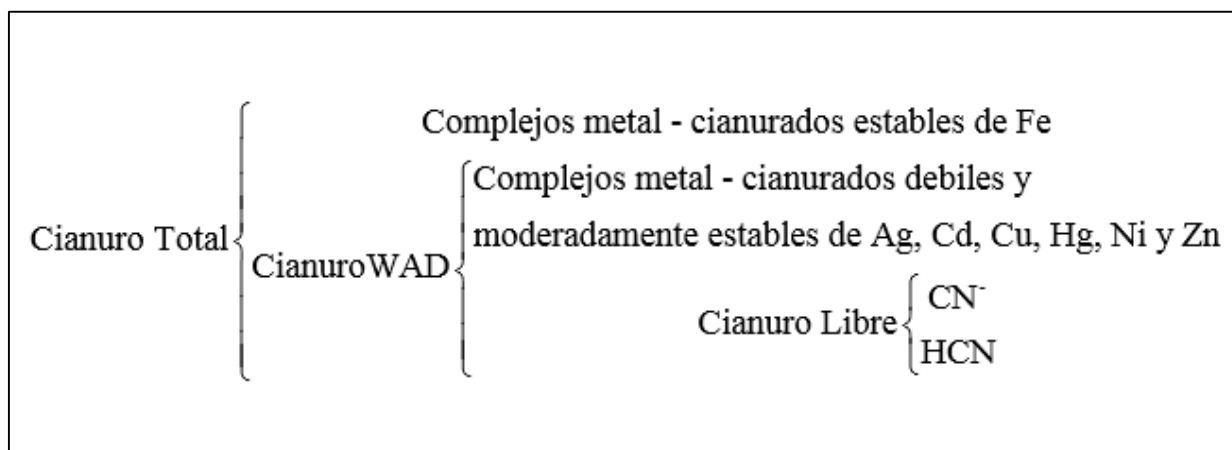


Figura 1. Clasificación del Cianuro.

Fuente: Arévalo, 2011 (15)

1.3.1. Efectos del Cianuro.

Las principales fuentes de contaminación de origen antropogénico son las descargas (desechos) de las industrias mineras de extracción de metales preciosos, de las industrias metalúrgicas del hierro y el acero y de las industrias químicas que producen distintos compuestos de cianuro tales como ferro y ferricianuros. (16)

El Cianuro presenta efectos nocivos, entre los que se destacan su alta toxicidad y su efecto inhibitorio en la respiración celular. Entre las manifestaciones iniciales de la intoxicación se encuentran: sensación de quemazón en la boca y en la garganta, excitación, ansiedad, sensación de mareo, cefalea, náuseas, vómito, diaforesis, taquicardia e hipertensión, entre los efectos tardíos están coma, convulsiones, opistótonos, trismo, parálisis, depresión respiratoria, edema pulmonar, arritmias, bradicardia e hipotensión. (17). Respecto a su poder carcinógeno, al Cianuro se le considera en el grupo (D) de los “no clasificables como carcinógenos humanos.” (12)

1.3.2. Usos del Cianuro.

Se utiliza ampliamente en industria química debido a su composición y a la facilidad de reacción con otras sustancias en la elaboración de químicos orgánicos, de goma sintética y en fotografía, entre otros. El Cianuro de Hidrógeno se utiliza ampliamente para exterminar roedores y en la práctica hortícola para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas. Además, el Cianuro se utiliza en algunos productos farmacéuticos empleados para combatir el cáncer, reducir la presión arterial y en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen cicatrices. Una de sus sales como el Cianuro de Sodio es empleado en operaciones auríferas para la disolución o lixiviación de oro. (18), en la industria de pegamentos y plásticos; en pinturas; como solvente y esmalte; Además, al quemar lana, seda, poliuretano o vinilo se liberan acronitrilos, compuestos que contienen al grupo funcional cianuro. (12)

1.4. QUÍMICA DE LA TIOUREA (CH₄N₂S).

La Tiourea es un compuesto orgánico organosulfurado empleado como agente lixiviante para la recuperación de oro (7), La Tiourea, Sulfourea o Tiocarbamida es una diamida de ácido tiocarboxílico con una estructura similar a la de la urea. (19). Son compuestos resultantes de sustituir el átomo de oxígeno de la urea (NH₂CONH₂) por un átomo de azufre (NH₂CSNH₂). (20)

1.4.1. Efectos de la Tiourea.

la Tiourea es potencialmente carcinógena, produce irritación y quemaduras en la piel y mucosas; náuseas, vómitos y diarreas, si se ingiere; sensibilización alérgica; edema pulmonar por absorción en grandes cantidades, y alteraciones sanguíneas y metabólicas. (19)

1.4.2. Usos de la Tiourea.

Se utiliza en la industria hidrometalúrgica, para la extracción de metales a partir de sus minerales, uno de los más usados es en el proceso de lixiviación donde utilizan este reactivo para poder recuperar metales como el oro y plata de los minerales sulfurados, como también la Tiourea se utiliza en la industria bioinorgánica que estudia el comportamiento de los metales. (21). Además las soluciones de Tiourea son realmente efectivas en la eliminación de productos de corrosión de plata. (19)

1.5. QUÍMICA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂).

La molécula del agua oxigenada es polar y está formada por dos átomos de hidrógeno y dos de oxígeno, es un potente agente oxidante. Es relativamente estable a temperatura ambiente, pero se descompone con facilidad en oxígeno y agua por calentamiento y por exposición a la luz solar, por lo que debe conservarse en envases opacos. (22)

1.5.1. Usos del Peróxido de Hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno ha recibido atención creciente como un agente oxidante de gran interés para la eliminación de moléculas orgánicas en medio acuoso, debido a su potencial de óxido-reducción y a que los productos de su descomposición son totalmente inocuos (oxígeno y agua). (23),.

El Peróxido de Hidrógeno debido a sus propiedades como antiséptico general, es usado como desinfectante. En odontología es empleado como compuesto blanqueador a diferentes concentraciones en el tratamiento de la pericoronaritis y en procesos gingivales agudos. (24). La descomposición catalítica del agua oxigenada hace que se utilice como desinfectante, pues el oxígeno formado es el que oxida y mata a los microorganismos. (22)

1.6. EFLUENTES INDUSTRIALES.

Los fluentes industriales son aquellos residuos líquidos que contienen una variedad de compuestos tóxicos, entre ellos se encuentran los metales pesados, el término de metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas, Los metales

pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse en diferentes cultivos que significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo vivo en un cierto plazo de tiempo, estos pueden incorporarse a un sistema de abastecimiento de agua por medio de residuos industriales que son vertidos sin previos tratamientos, los que posteriormente se depositan en lagos, ríos y distintos sistemas acuíferos contribuyendo fuertemente a la contaminación ambiental. (25)

Las principales fuentes de contaminación del agua pueden ser clasificadas como urbanas, industriales y agrícolas. Diferentes tipos de efluentes acuosos y sedimentos contaminados pueden ser producidos por este tipo de fuente, los cuales contienen niveles relativamente altos de metales pesados. (26), que posteriormente se depositan en lagos, ríos y distintos sistemas acuíferos.

Otras fuentes de aportaciones de metales pesados están dados por: Las actividades geológicas naturales, como desgastes de cerros y volcanes, que constituyen una fuente de aportaciones importante de metales pesados al suelo. También las actividades antropogénicas como la industria minera, que está catalogada como una de las actividades industriales más generadora de metales pesados. (25)

1.7. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.

La contaminación con el paso del tiempo, tienden a provocar la alteración del suelo y a repercutir en la producción de los cultivo. Esto se debe a la adición de diversas sustancias, como: fertilizantes, pesticidas, aguas negras y lodos residuales de origen industrial y doméstico, vertidos industriales y elementos menores La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante varios años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación. (27)

Los metales pesados suponen una preocupación importante en Salud Pública por su toxicidad aguda y crónica y por la amplia variedad de fuentes de exposición. (28), la cantidad de metales disponibles en el suelo está en función del pH, el contenido de arcillas, contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico y otras propiedades que las hacen únicas en términos de manejo de la contaminación. (25)

La exposición a sustancias y preparados químicos peligrosos, el uso de biocidas y plaguicidas fitosanitarios, las sustancias CMR (carcinógenas, mutágenas y tóxicas para la reproducción), los COV (compuestos orgánicos volátiles), las sustancias PBT (persistentes bioacumulables y tóxicas), las dioxinas y furanos, los PCB, los retardantes de llama, los alteradores endocrinos, representan amenazas que deben ser objeto de medidas de evaluación; de reducción y control del riesgo tal y como se establecen en sus respectivas legislaciones. (29)

Los efectos respecto al medio ambiente son graves ya que cambia la alcalinidad del suelo, obviamente, depende mucho de la concentración, pueden producir algunas alteraciones en las plantas, también degrada el suelo, lo cual disminuye su productividad, si la contaminación es excesiva, puede llegar a producir desertificación, el problema de la contaminación del medio ambiente por metales pesados es que su efecto es silencioso

y cuando nos damos cuenta del daño que producen, ya es tarde porque son peligrosos para la salud. (30)

1.8. TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS.

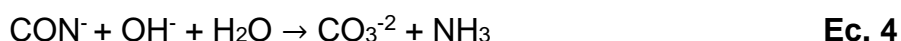
Para el tratamiento de los efluentes con compuestos tóxicos como el Cianuro y Tiourea provenientes de la etapa de lixiviación, se aplicará el método de degradación por oxidación química, utilizando al Peróxido de Hidrógeno como agente oxidante. (31)

El Peróxido de Hidrógeno es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación, este puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos menores, menos tóxicos y más biodegradables. (32)

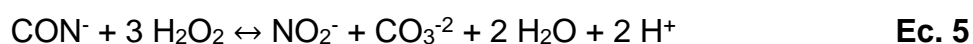
1.8.1. Oxidación del Cianuro con Peróxido de Hidrógeno.

Éste es un proceso nuevo, simple, con mínimos requisitos de supervisión y bajos costos; el Peróxido de Hidrógeno es un compuesto no tóxico y altamente oxidante que puede romper fácilmente el compuesto de Cianuro. (33)

La reacción entre el Cianuro y el Peróxido de Hidrógeno tiene lugar en una sola etapa, sin la formación de intermedios tóxicos. El producto de reacción es el Cianato, el cual se hidroliza lentamente, dando sales amónicas e iones carbonato: (34)

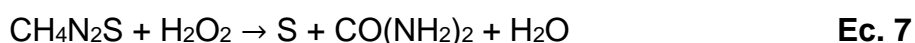


Una presencia de Peróxido de Hidrógeno en exceso durante el proceso puede favorecer la formación de iones carbonato y nitrito, este último, a su vez, puede derivar en nitrato. (34)



1.8.2. Oxidación de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno.

Para la oxidación de la Tiourea se emplean oxidantes fuertes, entre uno de los más nombrados es el Peróxido de Hidrógeno y es debido que este presenta un alto consumo del reactivo por degradación. Analizando el mecanismo de degradación de la Tiourea (oxidación), (35). Se pudo determinar que esta última se oxida, en estados sucesivos a un número de productos siendo el primer producto el Disulfuro de Formamidina (FDS) $(\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2))_2$ y los productos finales pueden ser azufre elemental (S) y Urea $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$. (36) La reacción general de oxidación puede ser propuesto como:



1.9. MÉTODOS ANALÍTICOS.

Para la cuantificación de: Cianuro, Tiourea y Peróxido de Hidrógeno se emplearan métodos colorimétricos ya que son los más usados debido a su mayor selectividad con respecto a los volumétricos y gravimétricos, y su mayor sencillez en relación a las técnicas cromatográficas y electroforéticas. (37)

1.9.1. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV/VIS).

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS), se utiliza para identificar el componente más importante en mezclas de sustancias, como la caracterización nutricional de alimentos para animales , la identificación de hidroxitolueno butirato en aceite de palma , la caracterización estructural de grasas y aceites comestibles , la identificación de colorantes antraquinónicos en pinturas de restos arqueológicos, metales pesados, compuestos orgánicos etc. (38)

CAPÍTULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

El presente trabajo de investigación se realizará en la Universidad Técnica de Machala (UTMACH), con el apoyo de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud y de sus laboratorios, en donde se desarrollará la metodología y etapas de experimentación de pruebas y ensayos respectivos.

Los efluentes líquidos industriales, así como el apoyo financiero será suministrado por la Compañía Minera Franco Romero & Castro “FRANROMEC Cia. Ltda.” mediante un convenio marco firmado entre la Universidad Técnica de Machala y FRANROMEC.

2.2. ÁREA DE ESTUDIO.

El área de estudio de donde se extraerán las muestras para el desarrollo de la investigación, se encuentra en la Compañía Minera Franco Romero & Castro “FRANROMEC Cia.Ltda” localizada al Sur Occidente de la Provincia del Azuay, en el cantón Camilo Ponce Enríquez, parroquia San Gerardo (UTN 651.517 E; 9.665.996 N).

2.3. UNIVERSO Y MUESTRA.

Se recolectarán muestras de residuos líquidos cianurados y tioureos provenientes del proceso de adsorción con carbón activado en la Compañía Minera Franco Romero & Castro “FRANROMEC Cia. Ltda.”

2.4. TIPO DE MUESTRAS.

Se recolectará un litro de residuos líquidos cianurados y un litro de residuos tioureos, los cuales se trasladarán al laboratorio y se preservarán hasta su análisis.

2.5. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS.

2.5.1. Materiales.

- Agitador manual.
- Balones volumétricos (25 ml; 50 ml; 100 ml; 250 ml).
- Bureta volumétrica (50 ml).
- Erlenmeyer (250 ml).
- Micro pipetas (100 uL; 1000 uL).
- Probetas (10 ml; 250 ml).
- Termómetro.
- Vasos de precipitación (50 ml; 100 ml; 250 ml; 500 ml; 1000 ml).
- Casco protector.
- Guantes, Mascarilla.
- Recipientes de vidrio (2,5 litros de capacidad).
- Embudos.

- Papel filtro Whatman 595 diámetro 110 mm.

2.5.2. Equipos.

- Agitador magnético marca CIMAREC.
- Balanza analítica marca SHIMADZU.
- Espectrofotómetro uv-vis (UVmini-1240, marca ZHIMADZU).
- pH-metro.

2.5.3. Reactivos.

- Aftalato Ácido de Potasio ($C_8H_5KO_4$) grado analítico 99,99% marca Merck.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) grado analítico 97% marca EMSURE.
- Agua des ionizada.
- Cianuro de Sodio ($NaCN$) grado analítico 99,99% marca Merck.
- Hidróxido de Sodio ($NaOH$).
- Kit de Cianuro (Cyaniver 3; Cyaniver 4; Cyaniver 5), marca HACH.
- Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2) grado analítico 50% marca Merck.
- Molibdato de Amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) grado analítico 99,99 % marca Merck.
- Sulfato de Cobre (II) ($CuSO_4$) grado analítico 99,99% marca Merck.
- Tiourea (CH_4N_2S) grado analítico 99,99% marca Merck.
- Yoduro de Potasio (IK) grado analítico 99,99 % marca Merck.

2.6. MÉTODOS.

2.6.1. Tipo de investigación.

El tipo de investigación que se empleará, es el método descriptivo experimental, ya que se manipularán las variables como: independiente (la concentración de Peróxido de Hidrógeno, temperaturas, agitación, que se utilizará para la remoción de Cianuro y Tiourea en las soluciones líquidas), dependiente como (la concentración de Cianuro y Tiourea que se degrada en el tiempo, de donde se obtienen los parámetros cinéticos).

2.7. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.7.1. Naturaleza de los efluentes a experimentación.

La Empresa Minera Franromec ofrece servicios de recuperación de oro, a distintas empresas mineras, en donde el mineral es transportado y almacenado en los patios de la Planta de Beneficio PAZ BORJA, para luego llevarlas a una trituración primaria en trituradoras mandíbulas, y ser transportadas a la etapa de molienda, utilizando molinos chilenos con el objetivo de minorar la granulometría del mineral aproximadamente a 60 mallas.

Rápidamente esta pulpa pasa a través de una fajas transportadoras las cuales se encuentran equipadas por una especie de alfombras acolchonadas estas se encargan de atrapar el oro grueso, para ser llevadas a una etapa de amalgación con mercurio, mientras que las arenas de granulometría más finas pasan a piscinas de almacenamiento, para ser tratadas con un agente lixiviante, a esta etapa se la conoce como lixiviación, para lo cual utilizan el Cianuro de Sodio como lixiviante y la cal para

elevar el pH de la pulpa, como también por motivos de investigación se utilizara un lixiviante como la Tiourea para recuperación del oro.

Luego de haber culminado el proceso de lixiviación con Cianuro de Sodio y el proceso de lixiviación con Tiourea, y de haber pasado la etapa de adsorción en carbón activado, se obtienen residuos líquidos llamados colas finales de cianuración y tioureación, los cuales serán utilizados para la experimentación.

2.7.2. Muestreo, preservación y tratamiento previo de las muestras.

El muestreo de los residuos líquidos cianurados y tiureados se llevó a cabo en la planta de beneficio "PAZ BORJA" de la Compañía Minera Franromec ubicada en el sitio "La Fortuna", parroquia Zhumiral, cantón Ponce Enríquez, cuyas muestras fueron clasificadas, rotuladas y reservadas en envases de vidrio esterilizados y sellados, para evitar cualquier tipo de contaminación, empleándose todo el equipo de seguridad industrial.

2.7.3. Experimentos en reactores de laboratorio.

De los efluentes almacenados con composición química diferente se les hace una previa filtración para eliminar cualquier tipo de sólido suspendido, luego se tomaran volúmenes representativos de 100 ml del residuo líquido para cada uno de los ensayos y se los colocará en recipientes de vidrio, los cuales serán puestos en agitación, utilizando un agitador magnético, a estos se les adicionará distintas concentraciones conocidas iniciales, tanto del compuesto contaminante (Cianuro y Tiourea) como del oxidante (H_2O_2).

Como también se realizarán ensayos de tratamientos de RIL con Cianuro y de RIL con Tiourea a varias temperaturas (20; 25; 30; 35; 40) °C. Para determinar la Energía de Activación necesaria para que se produzca la reacción química según la ecuación de Arrhenius.

A continuación se detalla un diagrama acerca del proceso de recuperación de oro y generación de residuos líquidos, provenientes de la lixiviación con Cianuro y Tiourea en la empresa Minera Franromec.

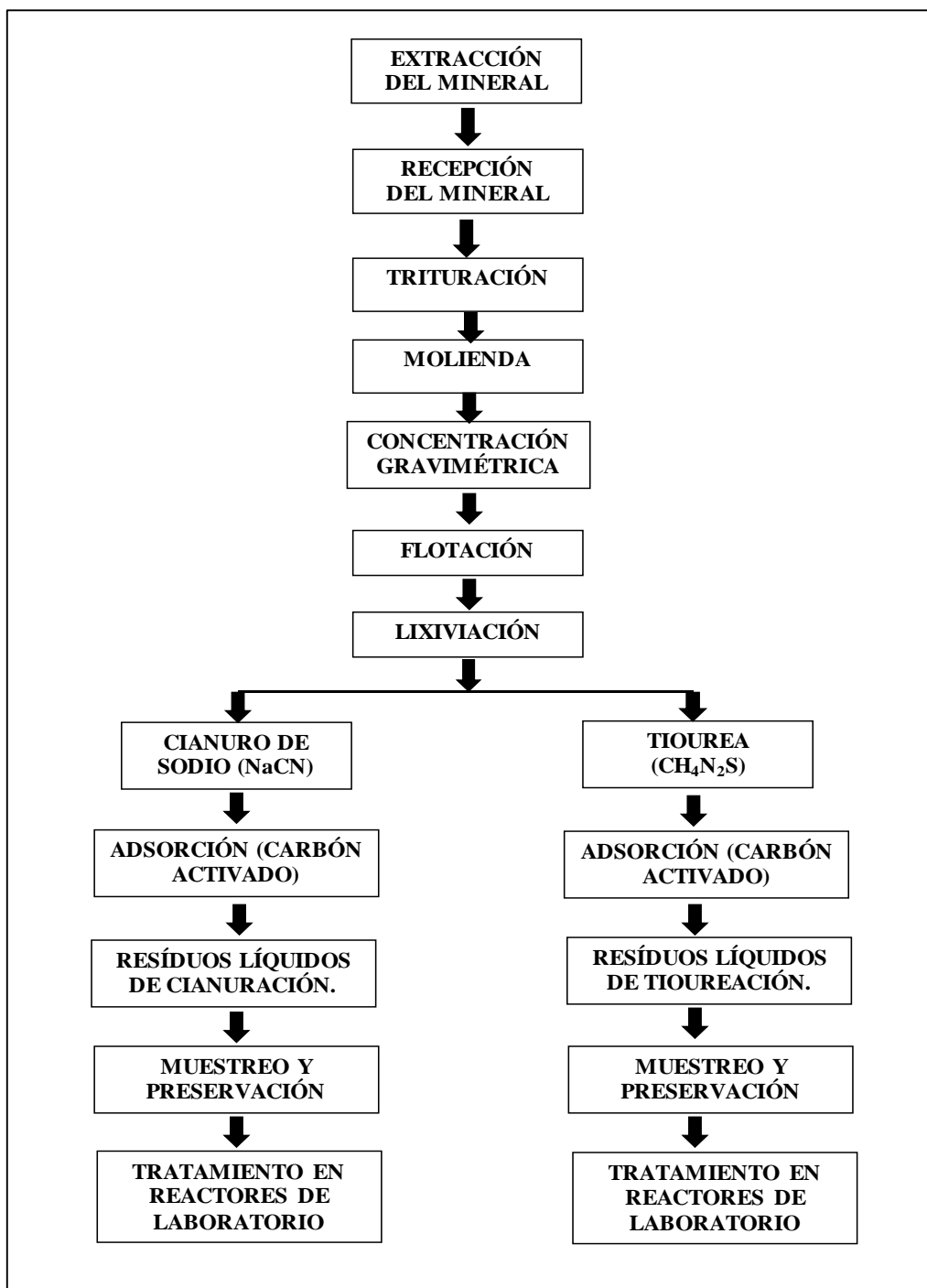


Figura 2. Diagrama del proceso de recuperación de oro y generación de residuos líquidos, provenientes de la lixiviación con Cianuro y Tiourea.

Fuente: Olarte, 2015.

2.7.4. Método para la degradación de Cianuro.

El principal objetivo de la degradación de Cianuro en los efluentes industriales es disminuir la concentración de Cianuro a niveles admisibles para los seres vivos. Para ello, se ha empleado el método de degradación por oxidación, según la metodología descrita por: (33). En el cual se emplea como oxidante al Peróxido de Hidrogeno, proceso propuesto por Dupont, 1974; por Mathre y Devries, 1981.

El Peróxido de Hidrógeno oxida al Cianuro dando como resultado complejos de metal Cianuro, La reacción general de oxidación del ion Cianuro es:



En esta investigación se desarrollaran varias pruebas experimentales en distintas condiciones, que se detallan a continuación.

CONDICIÓN 1. Para la realización de estos ensayos se trabajará a distintas temperaturas (20; 25; 30; 35; 40) °C y para cada uno de los ensayos se les adicionará en relación estequiométrica concentraciones conocidas iniciales (0,0038461 mol/L), tanto del compuesto contaminante (Cianuro) como del oxidante (H₂O₂).

CONDICIÓN 2. Para cada una de estos ensayos se trabajará a 20 °C y en concentraciones variables de Peróxido de Hidrógeno que se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Relaciones molares entre Cianuro y Peróxido de Hidrogeno.

RELACIÓN CN ⁻ : H ₂ O ₂	[CN ⁻] mol/L	[H ₂ O ₂] mol/L
1:0,25	0,0038461	0,00096153
1:0,50	0,0038461	0,0019230
1:0,75	0,0038461	0,0028846
1:1	0,0038461	0,0038461
1:2	0,0038461	0,0076923
1:3	0,0038461	0,011538
1:4	0,0038461	0,015384

CONDICIÓN 3. En estos ensayos se trabajará a temperaturas de (20; 25; 30; 35:40) °C y para cada una de estas pruebas se les adicionará una concentración inicial conocida para Cianuro (0,0038461 mol/L) y para Peróxido de Hidrogeno (0,0019230 mol/L).

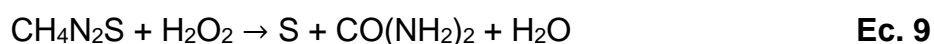
CONDICIÓN 4. En esta prueba no se adicionará Peróxido de Hidrogeno, con el objetivo de determinar si hay degradación de Cianuro por efecto del oxígeno, para ello se trabajará a 20°C y con una concentración inicial de 0,0038461 mol/L Cianuro.

2.7.5. Método para la degradación de Tiourea.

Para la remoción de Tiourea en los efluentes provenientes de los procesos de extracción de oro se empleará el método de degradación por oxidación, en donde la Tiourea puede ser oxidada por un oxidante (Peróxido de Hidrógeno), según la metodología descrita por (36)

Cuyo oxidante, suele ser usado para tratar una variedad de residuos industriales para convertir los tóxicos y componentes bioresistentes orgánicos e inorgánicos de soluciones acuosas a especies menos dañinas. Ya que la Tiourea y sus derivados son componentes carcinogénicos. (39)

El Peróxido de Hidrógeno oxida a la Tiourea, dando como resultado urea, azufre elemental y agua. La reacción general de oxidación puede ser propuesto como:



En esta investigación se desarrollaran varias pruebas experimentales en distintas condiciones, que se detallan a continuación.

CONDICIÓN 1. Para la realización de estos ensayos se trabajará a distintas temperaturas (20; 25; 30; 35; 40) °C y para cada uno de los ensayos se les adicionará en relación estequiométrica concentraciones conocidas iniciales (0,01315 mol/L), tanto del compuesto contaminante (Tiourea) como del oxidante (H₂O₂).

CONDICIÓN 2. Para cada una de estos ensayos se trabajará a 20 °C y en concentraciones variables de Tiourea y Peróxido de Hidrogeno que se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 2. Relaciones molares entre Tiourea y Peróxido de Hidrogeno.

RELACIÓN CH ₄ N ₂ S : H ₂ O ₂	[TU] mol/L	[H ₂ O ₂] mol/L
1:0,25	0,013157	0,0032894
1:0,50	0,013157	0,0065789
1:0,75	0,013157	0,0098684
1:1	0,013157	0,013157
1:2	0,013157	0,026315
1:3	0,013157	0,039473
1:4	0,013157	0,052631

CONDICIÓN 3. En esta prueba no se adicionará Peróxido de Hidrogeno, con el objetivo de determinar si hay degradación de Tiourea por efecto del oxígeno, para ello se trabajará a 20°C y con una concentración inicial de 0,013157 mol/L Tiourea.

2.7.6. Análisis de muestras.

Para los análisis de las muestras se empleará el método colorimétrico, para cuantificar las concentraciones de Cianuro, Tiourea y Peróxido de Hidrogeno y para su determinación se usará un espectrofotómetro UV-VIS(UVmini-1240, marca ZHIMADZU).

2.8. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CIANURO, TIOUREA Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS (UVMINI-1240).

2.8.1. Método para la cuantificación de Cianuro.

El método utilizado para la cuantificación de Cianuro es el de Pyridine Pyrazalone, este se basa en la cloración de cianuro y la posterior reacción del producto con un mezclado de solución de Pyridine Pyrazalone, para formar un colorante de complejo estable. El método detecta Cianuros libres, medido a una longitud de onda de 612 nm. (40)

2.8.1.1. Obtención de recta de calibración para Cianuro.

Para la determinación de la recta de calibración, se parte de la preparación de una solución patrón de 0,0038461 mol.L⁻¹ de Cianuro, partiendo de esta solución se preparan estándares con concentraciones de: 0; 1,923x10⁻⁶; 3,846x10⁻⁶; 7,692x10⁻⁶; 7,692x10⁻⁵; 5,0x10⁻⁵; 1,0x10⁻⁴; 1,538x10⁻⁴; 2,0x10⁻⁴ moles.L⁻¹, luego se adicionan los reactivos del

KIT de cianuro: Cyaniver 3; Cyaniver 4; Cyaniver 5 (según el manual de procedimiento de Pyridine Pyrazalone), se homogeniza se espera 30 minutos para poder leer en el espectrofotómetro, el valor obtenido es la absorbancia, y como resultado la siguiente recta de calibración: $Abs=3122,3[CN^-]+ 0,0033$ con $R^2 = 0,9962$.

2.8.1.2. Toma de muestras para cuantificación de Cianuro.

Para la toma de muestras de cada experimento, se lo realizará con un intervalo de tiempo de cinco minutos durante dos horas, cada muestra será de un volumen de 300 uL y llevados a un volumen final de 10 ml con agua des ionizada, luego se adiciona el KIT de Cianuro, se homogeniza y se espera 30 minutos para poder leer en el espectrofotómetro y con la absorbancia obtenida se determinará la concentración de Cianuro, empleando la ecuación de la recta anteriormente mencionada.

2.8.2. Método para la cuantificación de Tiourea.

Para la cuantificación de Tiourea se empleará el método espectrofotométrico, metodología descrita por: (41), basado en la formación de un complejo entre Cu (II) y Tiourea, para formar Cu (I) y productos de oxidación de Tiourea y para su determinación se empleará una longitud de onda de 250 nm.

2.8.2.1. Obtención de recta de calibración para Tiourea.

Para determinar la recta de calibración, se parte de la preparación de una solución patrón de 0,0002657 moles. L⁻¹ de Tiourea, partiendo de esta solución se preparan estándares con concentraciones de: 0; 2,6316x10⁻⁵; 3,9474x10⁻⁵; 5,2632x10⁻⁵; 6,5789x10⁻⁵ moles.L⁻¹, luego se adicionan 1 ml de solución de Sulfato de Cobre (II) 0,5 %, se homogeniza se espera 5 minutos para poder leer en el espectrofotómetro, el valor obtenido es la absorbancia, y como resultado la siguiente recta de calibración: $Abs=3357,4[TU]+ 0,0019$ con $R^2 = 0,9991$.

2.8.2.2. Toma de muestras para cuantificación de Tiourea.

Para la toma de muestras de cada experimento, se lo realizará con un intervalo de tiempo de cinco minutos durante dos horas, cada muestra será de un volumen de 100 uL se adiciona 1 ml de solución de Sulfato de Cobre (II) 0,5 %, luego llevando a un volumen final de 10 ml con agua des ionizada, se homogeniza dejando reposar 5 minutos para poder leer en el espectrofotómetro y con la absorbancia obtenida se determinará la concentración de cianuro, empleando la ecuación de la recta anteriormente mencionada.

2.8.3. Método para la cuantificación de Peróxido de Hidrógeno.

Para la cuantificación de agua oxigenada disuelta, se utilizará el reactivo Allen, cuyos reactivos para su determinación se preparan mezclando volúmenes iguales en una relación 1:1:1 de muestra más solución A, conformado por: 0,4 mol.L⁻¹ KI; 0,036 mol.L⁻¹ KOH; 0,00016 mol.L⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ y una solución B por: 0,1 mol.L⁻¹ Aftalato Acido de Potasio. (42)

Esta técnica detecta la absorción del ion tri Ioduro (I₃⁻) por presencia de un color amarillo, la solución alcalina de Ioduro es estable, pero el ioduro es lentamente oxidado por oxígeno disuelto a pH del reactivo mezclado, donde el Peróxido de Hidrogeno reacciona

rápidamente con Ioduro en presencia de un catalizador de Molibdato de Amonio (43), y será medido a una longitud de onda de 350 nm.

Donde el Yoduro se oxida a Yodo en presencia de un catalizador de Molibdato, (44), cuyas reacciones son las siguientes:



2.8.3.1. Obtención de recta de calibración para Peróxido de Hidrógeno.

Para el desarrollo de la misma, se parte de la preparación de una solución patrón de 0,01 moles. L⁻¹ de Peróxido de Hidrógeno, partiendo de esta solución se preparan estándares con concentraciones de: 0; 1,0x10⁻⁵; 2,5x10⁻⁵; 5,0x10⁻⁵; 1,0x10⁻⁴ moles.L⁻¹, luego se adicionan cantidades iguales de la solución A y solución B, se homogeniza se espera 5 minutos para poder leer en el espectrofotómetro, el valor obtenido es la absorbancia, y como resultado la siguiente recta de calibración: Abs=15719[H₂O₂]+ 0,0154 con R² = 0,9989.

2.8.3.2. Toma de muestras para cuantificación de Peróxido de Hidrógeno.

Para la toma de muestras de cada experimento, se lo realizará con un intervalo de tiempo de cinco minutos durante dos horas, cada muestra será de un volumen de 500 uL, se agregan 500 uL de la solución A y 500 uL de la solución B y se lleva a un volumen de 25 ml con agua des ionizada, se homogeniza dejando reposar cinco minutos para poder leer en el espectrofotómetro y con la absorbancia obtenida se determinará la concentración de Peróxido de Hidrógeno, empleando la ecuación de la recta anteriormente mencionada.

2.9. MÉTODO PARA EL ANÁLISIS MATEMÁTICO.

Para esta investigación se empleara el método de análisis matemático, para determinar la cinética de reacción en el tratamiento del RIL, con la ayuda de programas informáticos tales como: Matlab y Origin, estos son softwares matemáticos especialmente usados para cálculos de ingeniería, que permiten resolver, analizar datos, graficar, documentar y comunicar los resultados.

Ya que con todos los datos obtenidos en las cuantificaciones del Cianuro, Tiourea y Peróxido de Hidrógeno en el tiempo, estos se ingresaran a los programas anteriormente mencionados y se obtendrán todos los parámetros cinéticos, representaciones gráficas y ajustes del método, que se discutirán más adelante.

A continuación se representará en forma gráfica, el diagrama de flujo de la fase de laboratorio para el tratamiento de residuos líquidos con Cianuro y de residuos líquidos con Tiourea.

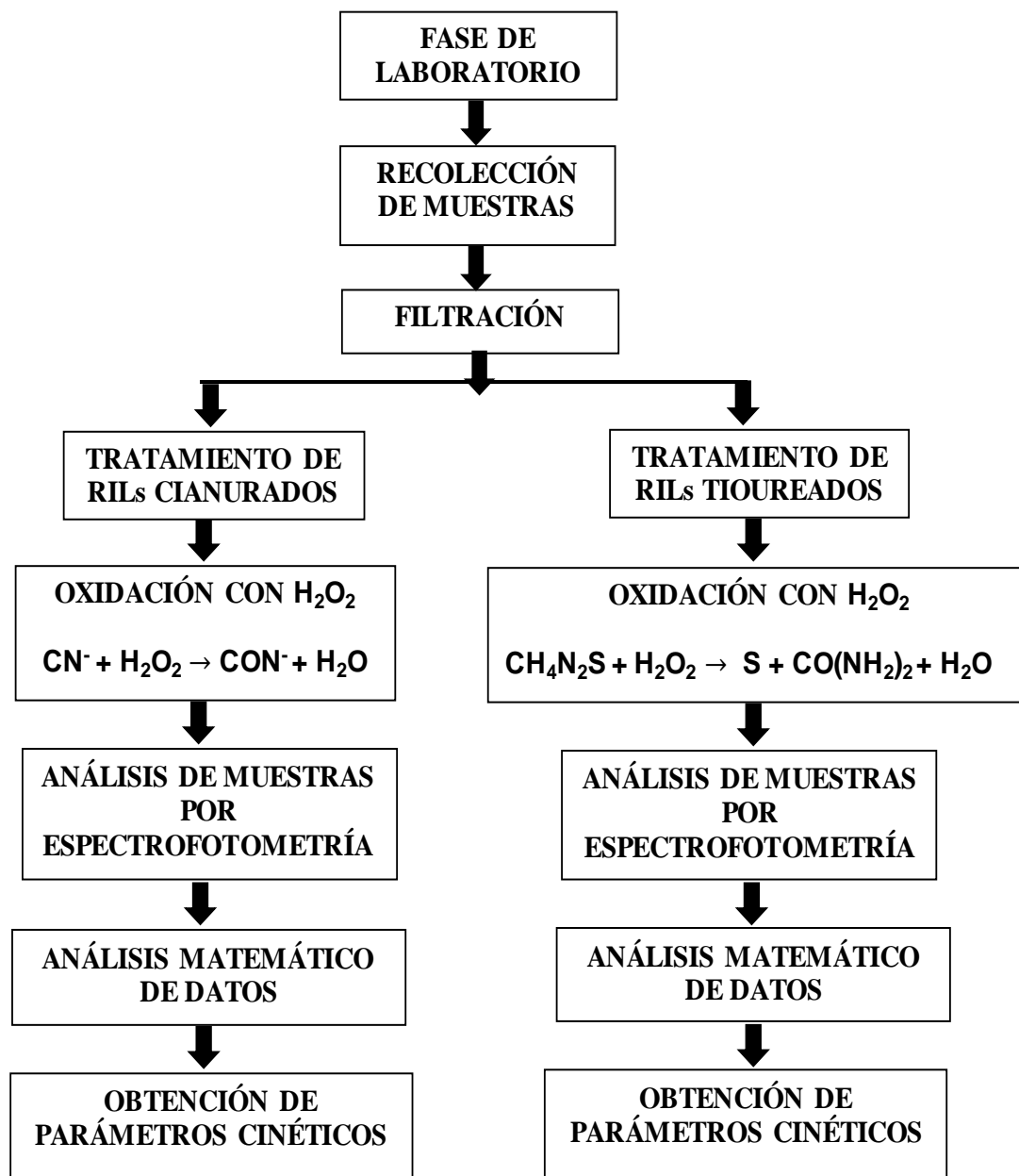


Figura 3. Diagrama de flujo del desarrollo experimental para el tratamiento de RILs Cianurados y Tioureados con Peróxido de Hidrogeno.

Fuente: Olarte, 2015.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. DETERMINACIÓN DE LA LEY CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE ABATIMIENTO DE CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.

Para determinar la ley cinética de la velocidad de reacción, se planteó el supuesto de que la ecuación que gobierna el fenómeno dinámico de consumo de reactivos se ajusta a los siguientes formulados:



Y la ecuación de velocidad de la reacción anterior puede ser descrita como:

$$v = k \cdot C_{\text{CN(I)}}^\alpha \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{I})}^\beta \quad \text{Ec. 13}$$

En base a la ecuación (13), se diseñó el experimento para evaluar los parámetros cinéticos relevantes, tales como la constante cinética k y los órdenes de reacción α y β de Cianuro y Peróxido, respectivamente.

De este modo, se realizaron experimentos que consideraron en una primera fase realizar abatimiento de CN(I) en electrolitos agotados n el complejo de Au provenientes del proceso hidrometalúrgico de lixiviación-adsorción en condición estequiométrica. Esto posibilita reordenar la ecuación (13) de la siguiente manera:

$$-\frac{dC_{\text{CN(I)}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{I})}}{dt} = k \cdot C_{\text{CN(I)}}^{\alpha+\beta} = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{I})}^{\alpha+\beta} \quad \text{Ec. 14}$$

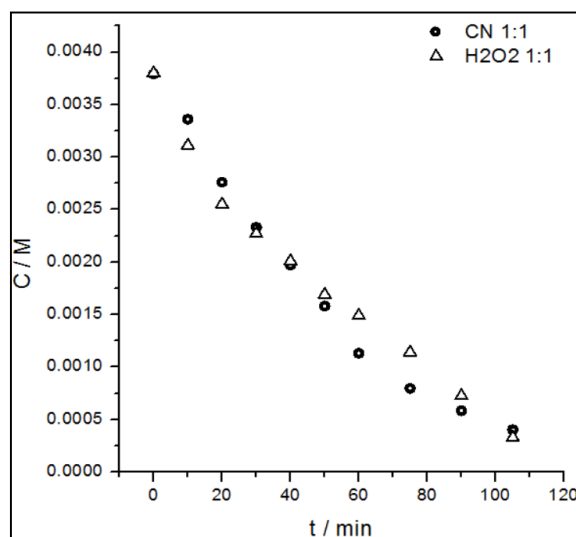


Figura 4. Evolución de la cinética de abatimiento de Cianuro con Peróxido de Hidrógeno a 293.15 K.

Esto es válido siempre y cuando no existan reacciones parasitas acopladas al proceso principal. De este modo, para verificar lo anterior se realizó una primera corrida experimental considerando una estequiometría de reacción 1:1 respecto a Cianuro con Peróxido de Hidrógeno. En esta figura se observa que la pendiente con que decrecen

ambas especies son semejantes, por lo cual no se verifican reacciones parasitas que consuman Peróxido de Hidrógeno de manera importante. Así, la reacción principal en el proceso de degradación ocurre sin reacciones parásitas en estas condiciones experimentales. Como también en la figura 4, se puede evaluar el porcentaje de remoción de Cianuro con Peróxido de Hidrógeno, donde se obtuvo un 96% de eliminación de Cianuro en el Ril.

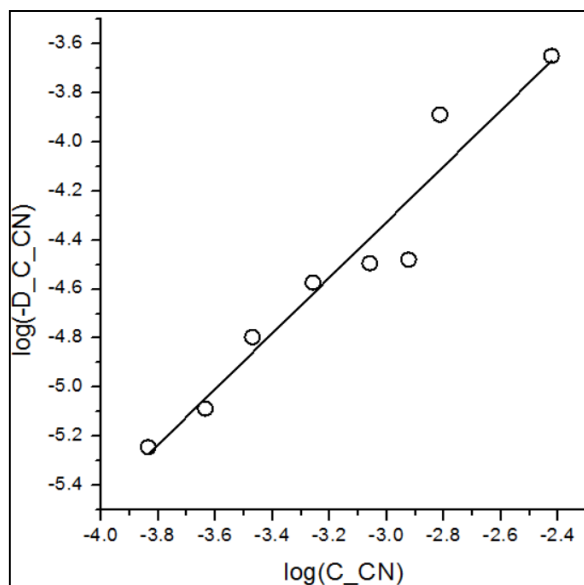


Figura 5. Variación del logaritmo de la velocidad de reacción versus el logaritmo de la concentración de cianuro a 293.15 K.

La determinación del orden de reacción se realizó mediante análisis diferencial. Para esto, la ecuación (14) puede ser linealizada mediante la aplicación del logaritmo en base 10, tal como:

$$\log\left[-\frac{dC_{CN(1)}}{dt}\right] = \log[k] + (\alpha + \beta) \cdot \log[C_{CN(1)}] \quad \text{Ec. 15}$$

Donde el análisis de la pendiente de la ecuación (15) da el orden total de reacción ($\alpha + \beta$).

El resultado de este análisis, se muestra en la figura 5. La tabla 1 resume el resultado del análisis lineal de la velocidad de reacción.

Tabla 3. Resumen del análisis lineal de la figura 5.

Equation	y = a + b*x	
Weight	No Weighting	
Residual Sum of Squares		0,12862
Pearson's r		0,96864
Adj. R-Square		0,92798
		Value
log(-D_C_CN)	Intercept	-0,91593
log(-D_C_CN)	Slope	1,13642

El análisis de la pendiente del logaritmo de la velocidad de reacción muestra que es igual a 1.13642, lo cual indica que el orden total de reacción ($\alpha + \beta$) es igual 1.

Con esta información es posible llevar a cabo el análisis integral de la velocidad de reacción y obtener la constante cinética en estas condiciones experimentales. De este modo, al resolver la ecuación (14) para orden 1, es posible obtener la expresión característica siguiente:

$$\ln(C_{CN}) = \ln(C_{CN_0}) - k \cdot t \quad \text{Ec. 16}$$

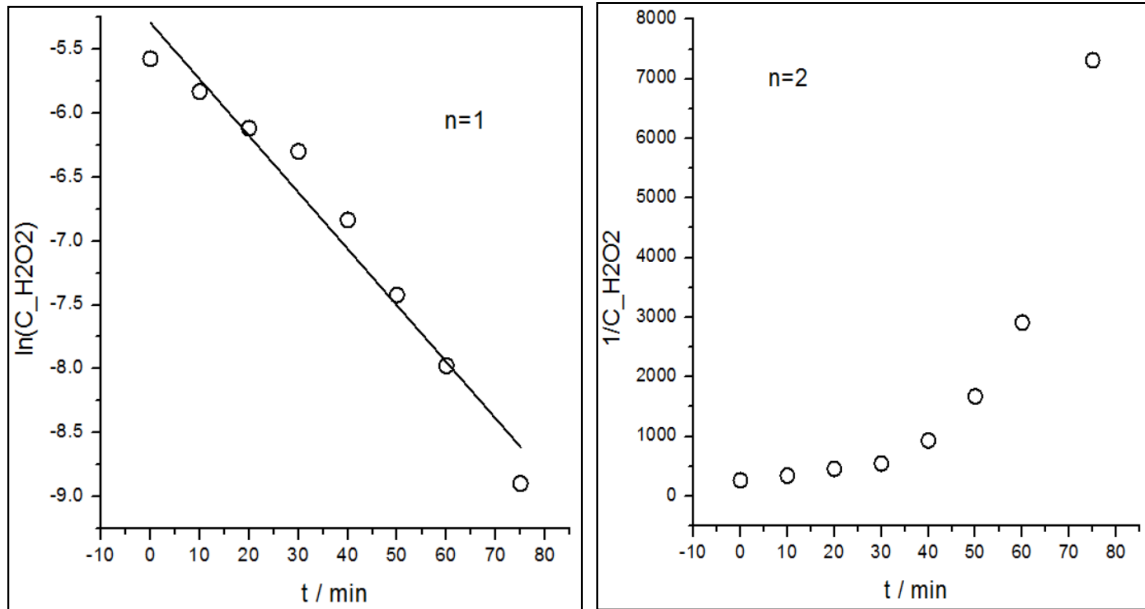


Figura 6. Análisis integral para reacción de orden uno y dos a 293.15 K.

La figura 6, muestra los datos obtenidos experimentalmente en condición estequiométrica 1:1 para el modelo de reacción de orden uno y orden dos. De esta figura es posible destacar que los datos cinéticos se ajustan satisfactoriamente a orden uno. En contraposición la figura 5 también muestra el análisis para orden dos, pero en este caso se verifica que no ajusta a este orden.

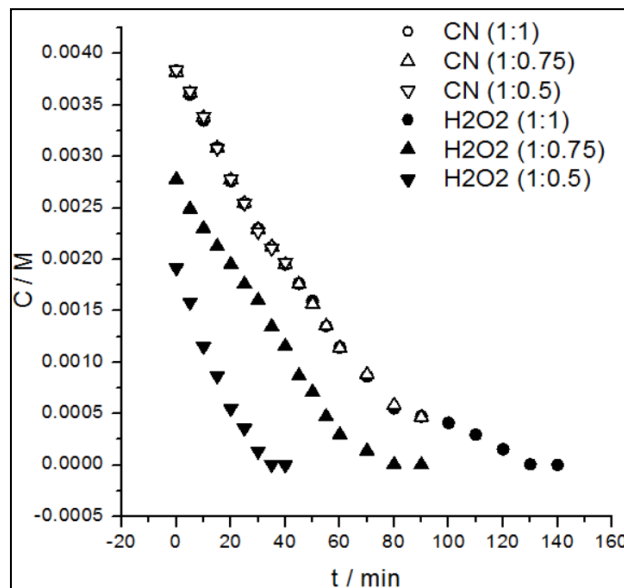


Figura 7. Efecto de la variación en relación estequiométrica CN:H₂O₂ en condición subestequiométrica a 293.15 K.

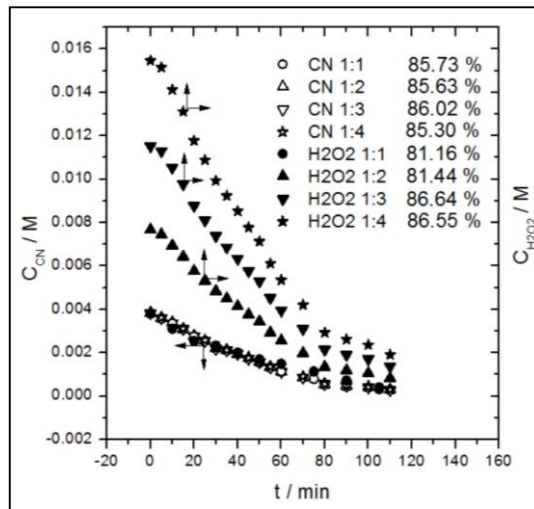


Figura 8. Efecto de la variación en relación estequiométrica CN: H₂O₂ en condición sobreestequiométrica a 293.15 K.

Para poder evaluar el orden de reacción de Cianuro y Peróxido de Hidrógeno por separado, se llevaron a cabo experimentos variando las relaciones estequiométricas entre estos reactivos. De esta manera, una segunda corrida experimental fue llevada a cabo considerando relaciones subestequiométricas en Peróxido de Hidrógeno respecto a Cianuro, tal como se muestra en la figura 7. En efecto, de esta figura es posible establecer que a medida que disminuye la relación estequiométrica de CN:H₂O₂, la velocidad de reacción de abatimiento de Cianuro se mantiene invariante. El mismo efecto ocurre cuando la relación CN:H₂O₂ aumenta, tal como lo muestra la figura 8. Las figuras 7 y 8, indican claramente que no se verifica variación de la velocidad de reacción por efecto del cambio en la relación estequiométrica CN:H₂O₂, por lo cual se establece que el orden de reacción de Peróxido de Hidrógeno es igual a cero. Es decir ($\alpha+\beta=\alpha+0=1$). Como también cabe destacar que se consideró despreciable la relación 1:0,25. De este modo, el orden de reacción de Peróxido y Cianuro corresponde a cero y uno, respectivamente. De esta manera, la ley de velocidad del proceso de degradación en estas soluciones industriales sigue la siguiente ley cinética:

$$-\frac{dC_{CN(1)}}{dt} = -\frac{dC_{H_2O_2(1)}}{dt} = k \cdot C_{CN(1)} \quad \text{Ec. 17}$$

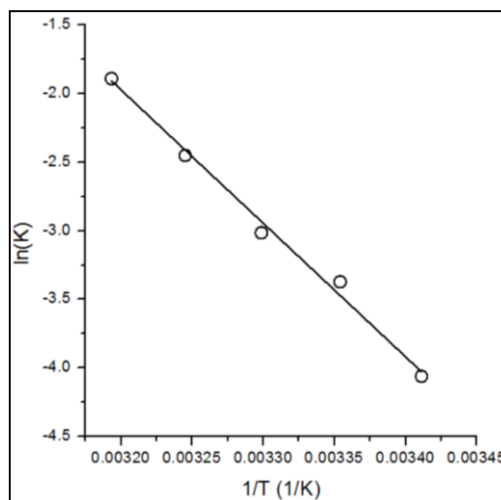


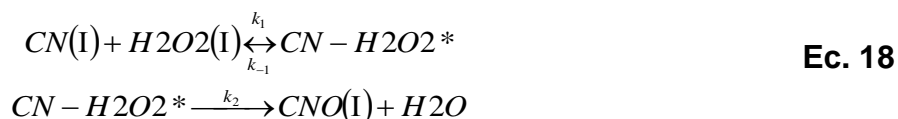
Figura 9. Efecto de la temperatura en la constante cinética.

Con esta información, se procedió a determinar la dependencia de la constante cinética con la temperatura. De este modo, se llevaron a cabo experimentos en condición estequiométrica 1:1 y a diferentes temperaturas, comprendidas en el intervalo de 293.15 a 313.15 K. El cambio de la constante cinética se observa en la figura 9, en la cual se ha utilizado la coordenada logarítmica en el eje “y” y el inverso en el eje “x” para la representación lineal de la ecuación de Arrhenius que representa la variación de la constante cinética con la temperatura. En la tabla 4, se resume el análisis de la figura precedente.

Tabla 4. Análisis de la variación de la temperatura con la constante cinética.

Equation	y = a + b*x		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	0,01796		
Pearson's r	-0,99636		
Adj. R-Square	0,98909		
		Value	Standard Error
A	Intercept	29,18895	1,95426
B	Slope	-9737,7266	589,4678
Ea	80,96	KJ/mol	
K ₀	4,75E+12	Min ⁻¹	

En este punto del análisis, se planteó un posible mecanismo de reacción que sea consistente con la información cinética determinada. De este modo, el mecanismo que se plantea consiste en:



Donde $\text{CN-H}_2\text{O}_2^*$ corresponde al intermediario de reacción denominado complejo activado y k_1 , k_{-1} y k_2 representa las constantes del primer paso elemental en la dirección directa, el paso inverso del primer paso de reacción y el paso directo del segundo paso que se oxida al ion cianato CNO^- , respectivamente. En este mecanismo, el segundo paso elemental representa el paso limitante de la velocidad de reacción. De este modo, es posible representar la velocidad deriva del mecanismo como:

$$v = v_2 = k_2 \cdot C_{\text{CN-H}_2\text{O}_2^*}
 \tag{Ec. 19}$$

Para poder establecer la ley cinética de este mecanismo, es necesario expresarlo en términos de concentraciones de reactivos y/o productos. Por lo cual, para lo anterior se plantean las siguientes ecuaciones de balance de masa para despejar en función de reactivos y productos:

$$C_{T_C} = C_{\text{CN(I)}} + C_{\text{CN-H}_2\text{O}_2^*} + C_{\text{CNO(I)}}
 \tag{Ec. 20}$$

Donde C_{T_C} corresponde al balance total de carbono. Por otra parte, se plantea el balance dinámico del complejo activado:

$$v_{CN-H_2O_2^*} = k_1 \cdot C_{CN(I)} \cdot C_{H_2O_2(I)} - k_{-1} \cdot C_{CN-H_2O_2^*} - k_2 \cdot C_{CN-H_2O_2^*} \quad \text{Ec. 21}$$

Según la aproximación del estado estacionario, la velocidad variación neta de la concentración del complejo activado es cercana a cero, por lo cual la ecuación (21), queda reducida a:

$$0 = k_1 \cdot C_{CN(I)} \cdot C_{H_2O_2(I)} - k_{-1} \cdot C_{CN-H_2O_2^*} - k_2 \cdot C_{CN-H_2O_2^*} \quad \text{Ec. 22}$$

Por lo cual, al combinar de manera conveniente las ecuaciones (20) y (22) es posible obtener:

$$C_{CN-H_2O_2^*} = \frac{k_1 \cdot [C_{T_C} \cdot C_{H_2O_2(I)} - C_{CNO} \cdot C_{H_2O_2(I)}]}{k_1 \cdot C_{H_2O_2(I)} + k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 \cdot C_{H_2O_2(I)} \cdot [C_{T_C} - C_{CNO}]}{k_1 \cdot C_{H_2O_2(I)} + k_{-1} + k_2} \quad \text{Ec. 23}$$

Al hacer un balance estacionario para la concentración total de Cianuro tomando como referencia la ecuación química (12) se tiene:

$$C_{T_C} = C_{CN(I)} + C_{CNO(I)} \quad \text{Ec. 24}$$

Así, al combinar las ecuaciones (23) y (24) y reagrupar términos, se obtiene:

$$C_{CN-H_2O_2^*} = \frac{k_1 \cdot C_{CN(I)} \cdot C_{H_2O_2(I)}}{k_1 \cdot C_{H_2O_2(I)} + k_{-1} + k_2} \quad \text{Ec. 25}$$

La cual al ser reemplazada en la ecuación (19) genera:

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot C_{CN(I)} \cdot C_{H_2O_2(I)}}{k_1 \cdot C_{H_2O_2(I)} + k_{-1} + k_2} = k_2 \cdot \frac{C_{CN(I)} \cdot C_{H_2O_2(I)}}{C_{H_2O_2(I)} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} \quad \text{Ec. 26}$$

Al reordenar términos queda finalmente como:

$$v = k_2 \cdot \frac{C_{CN(I)} \cdot C_{H_2O_2(I)}}{C_{H_2O_2(I)} + k_m} \quad \text{Ec. 27}$$

En este punto del análisis, es posible hacer algunas aproximaciones. En efecto, si la ley de velocidad experimental establece que el orden de Cianuro y Peróxido de Hidrógeno corresponden a uno y cero, respectivamente, entonces el valor numérico de k_m es despreciable con respecto a la concentración de Peróxido de Hidrógeno.

$$v = k_2 \cdot \frac{C_{CN(I)} \cdot C_{H_2O_2(I)}}{C_{H_2O_2(I)} + 0} \approx k_2 \cdot C_{CN(I)} \quad \text{Ec. 28}$$

Lo cual explicaría los órdenes encontrados experimentalmente. Del mismo modo, se podría suponer que la velocidad del primer paso de reacción es muy rápida y la velocidad del paso inverso es muy lenta.

3.2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN PROBABLE.

Con la información obtenida en los precedentes análisis, se procedió a evaluar la información experimental frente al modelo mecanístico planteado. Para esto se utilizaron las corridas experimentales en condición subestequiométricas y sobrestequiométricas, respectivamente. Del mismo modo, se utilizó un método de búsqueda basado en resolución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) combinado con métodos de optimización numérica para la minimización de la norma vectorial entre el conjunto de datos y conjunto solución de la ODE y de este modo, generar solución característico que da cuenta de la parametrización del modelo cinético derivado del mecanismo de reacción propuesto.

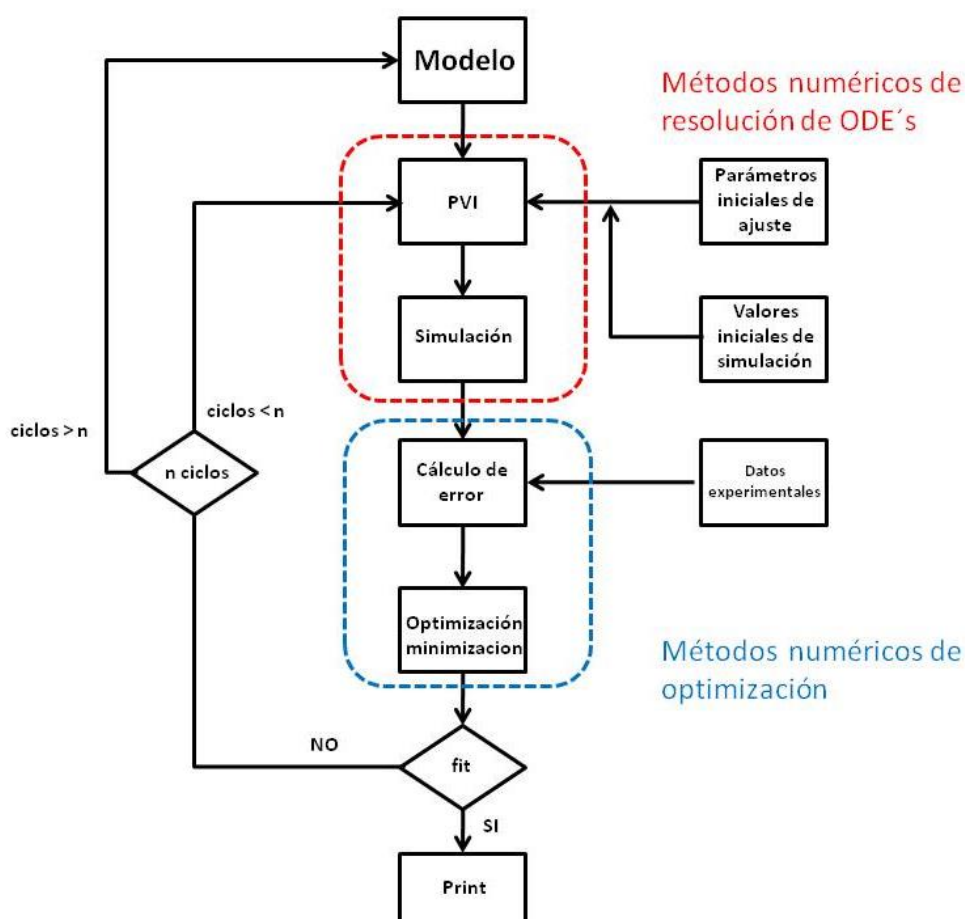


Figura 10. Esquema conceptual de solución y búsqueda de parámetros del modelo.

El esquema conceptual utilizado para llevar a cabo la determinación de parámetros del modelo planteado en la ecuación (18), se muestra de manera esquemática en la figura 10. Así, este esquema muestra dos módulos de resolución numérica consistentes en solvers para ODE y métodos de búsqueda para optimización de funciones. Adicionalmente, se presentan dos bucles iterativos que permiten la refinación del cálculo tomando como referencia criterios de error o desviación de los datos simulados respecto

a los datos experimentales. El segundo bucle corresponde a eventuales modificación del modelo en caso de que no exista convergencia de la solución o si el error es insuperablemente mayor al criterio establecido.

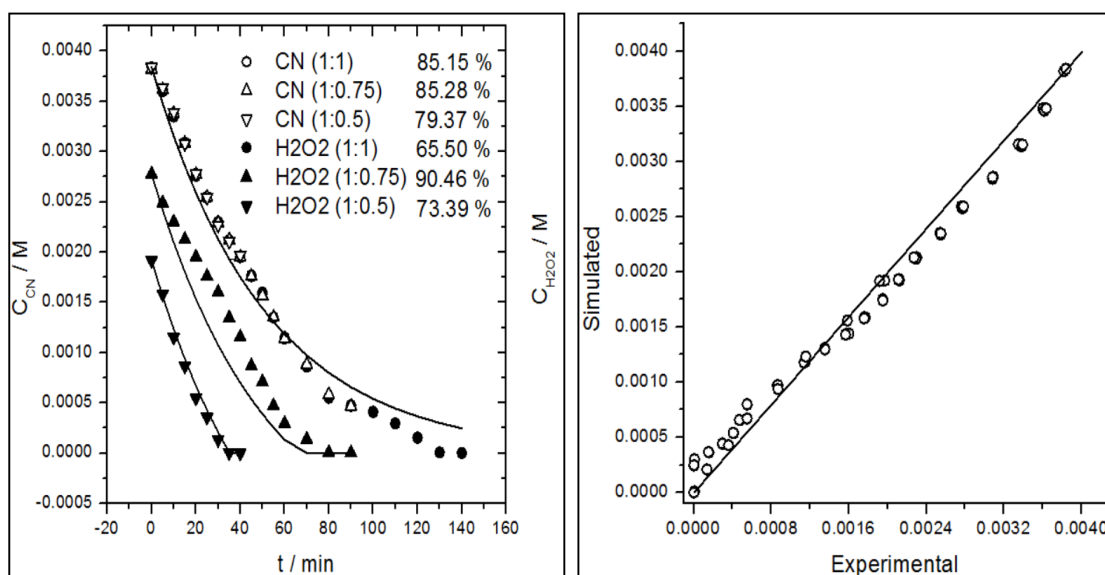


Figura 11. Evaluación simultanea de datos experimentales en condición subestequiométrica respecto al modelo de reacción planteado a 293.15 K.

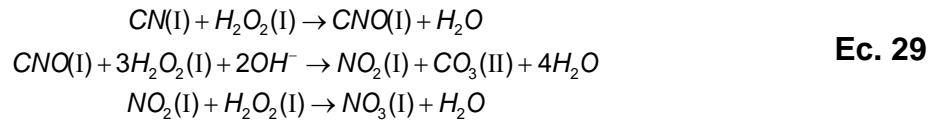
Por otra parte, la evaluación se llevó a cabo en forma secuencial considerando en primer lugar los experimentos en condición subestequiométrica, tal como se muestra en la figura 11. En esta figura, se observan los datos experimentales frente a los datos simulados. En efecto, la gráfica de la izquierda muestra los datos ajustados con sus porcentajes de ajuste y la gráfica del lado derecho muestra la representación típica de datos simulados versus datos experimentales. Así mismo, la tabla 5 resume los valores relevantes del proceso de análisis.

Tabla 5. Datos de ajuste de los datos experimentales a valores simulados en condición subestequiométrica.

Equation	$y = a + b \cdot x$		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	7,92E-07		
Pearson's r	0,99537		
Adj. R-Square	0,99063		
A	Intercept	Value	Standard Error
B	Slope	1,36E-04	2,23E-05
k1	0,019777	0,89853	0,0103
Km	6,27E-07	min ⁻¹	mol/L

Al considerar los datos con relación estequiométrica CN: H₂O₂ mayor a uno, se verificó que la velocidad de reacción de Peróxido, fue mayor a la de Cianuro. Esto se observa claramente en la figura 8. En la medida que aumenta la relación estequiométrica a favor de la cantidad de Peróxido, se observa claramente que la pendiente de las curvas se hace cada vez más pronunciada. Esto se explica, a que debe haber reacciones parásitas que están consumiendo el Peróxido de Hidrógeno destinado a la remoción de Cianuro.

Esta situación se observa solo cuando la concentración de Peróxido de Hidrógeno es mayor a la concentración de Cianuro respecto del estequiométrico, por lo que una explicación plausible sería suponer que el exceso de Peróxido reacciona con los productos de reacción la reacción principal, tal como:



De este modo, es posible expresar las velocidades de cada reacción como:

$$v_{rx1} = \frac{k_{rx1} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{CN}}}{C_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_M} \quad \text{Ec. 30}$$

$$v_{rx2} = k_{rx2} \cdot C_{\text{CNO}}^\alpha \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^\beta \quad \text{Ec. 31}$$

$$v_{rx3} = k_{rx3} \cdot C_{\text{NO}_2}^\gamma \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^\theta \quad \text{Ec. 32}$$

Y el balance de masa por especie queda representado por:

$$C_{\text{CN(I)}} = C_{\text{CN(I)}}^0 - r_{rx1} \quad \text{Ec. 33}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{I})} = C_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{I})}^0 - r_{rx1} - 3 \cdot r_{rx2} - r_{rx3} \quad \text{Ec. 34}$$

$$C_{\text{CNO(I)}} = r_{rx1} - r_{rx2} \quad \text{Ec. 35}$$

$$C_{\text{NO}_2(\text{I})} = r_{rx2} - r_{rx3} \quad \text{Ec. 36}$$

Al obtener las derivadas con respecto al tiempo de las ecuaciones (33) a (36), se obtiene:

$$\frac{dC_{\text{CN(I)}}}{dt} = -\frac{dr_{rx1}}{dt} \quad \text{Ec. 37}$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{I})}}{dt} = -\frac{dr_{rx1}}{dt} - 3 \cdot \frac{dr_{rx2}}{dt} - \frac{dr_{rx3}}{dt} \quad \text{Ec. 38}$$

$$\frac{dC_{\text{CNO(I)}}}{dt} = \frac{dr_{rx1}}{dt} - \frac{dr_{rx2}}{dt} \quad \text{Ec. 39}$$

$$\frac{dC_{\text{NO}_2(\text{I})}}{dt} = \frac{dr_{rx2}}{dt} - \frac{dr_{rx3}}{dt} \quad \text{Ec. 40}$$

Donde $v_{rx_i} = dr_{rx_i}/dt$. De este modo, es posible establecer un sistema de ecuaciones diferenciales que dan cuenta del balance dinámico de más en condición de exceso en Peróxido respecto a cianuro, tal como:

$$\frac{dC_{\text{CN(I)}}}{dt} = -\frac{k_{rx1} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{CN}}}{C_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_M} \quad \text{Ec. 41}$$

$$\frac{dC_{H_2O_2(t)}}{dt} = -\frac{k_{rx1} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{CN}}{C_{H_2O_2} + k_M} - 3 \cdot k_{rx2} \cdot C_{CNO}^\alpha \cdot C_{H_2O_2}^\beta - k_{rx3} \cdot C_{NO_2}^\gamma \cdot C_{H_2O_2}^\theta \quad \text{Ec. 42}$$

$$\frac{dC_{CNO(t)}}{dt} = \frac{k_{rx1} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{CN}}{C_{H_2O_2} + k_M} - k_{rx2} \cdot C_{CNO}^\alpha \cdot C_{H_2O_2}^\beta \quad \text{Ec. 43}$$

$$\frac{dC_{NO_2(t)}}{dt} = k_{rx2} \cdot C_{CNO}^\alpha \cdot C_{H_2O_2}^\beta - k_{rx3} \cdot C_{NO_2}^\gamma \cdot C_{H_2O_2}^\theta \quad \text{Ec. 44}$$

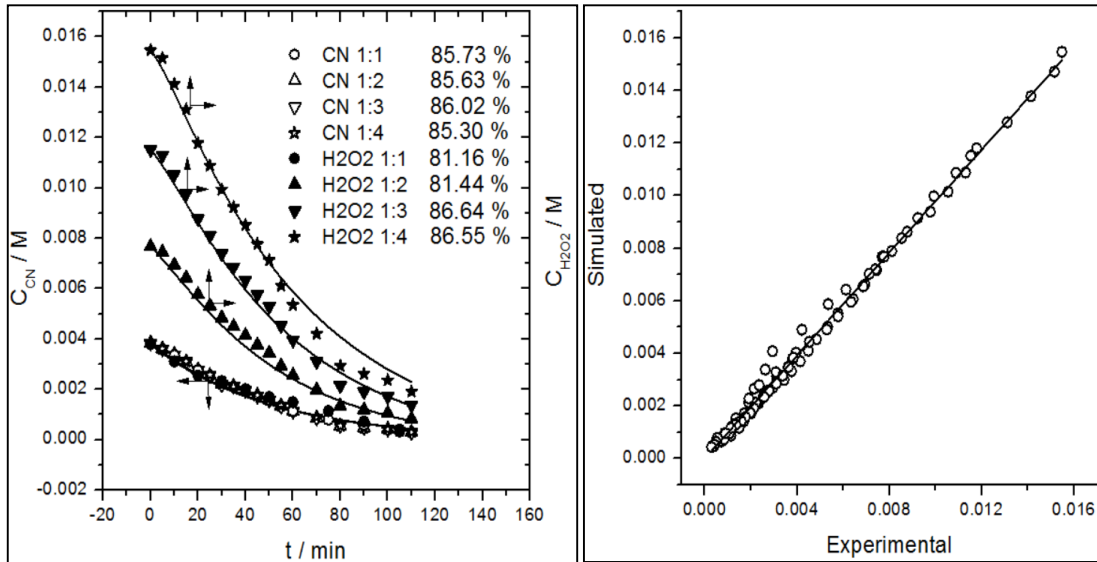


Figura 12. Evaluación simultánea de datos experimentales en condición sobrestequiométrica respecto al modelo de reacción planteado a 293.15 K.

Al ajustar los datos experimentales a 293.15 K al sistema de ecuaciones diferenciales representado por las ecuaciones (41) a (44) se obtuvo el resultado mostrado en la figura 12. Los resultados más relevantes de este análisis, son resumidos en la tabla 6.

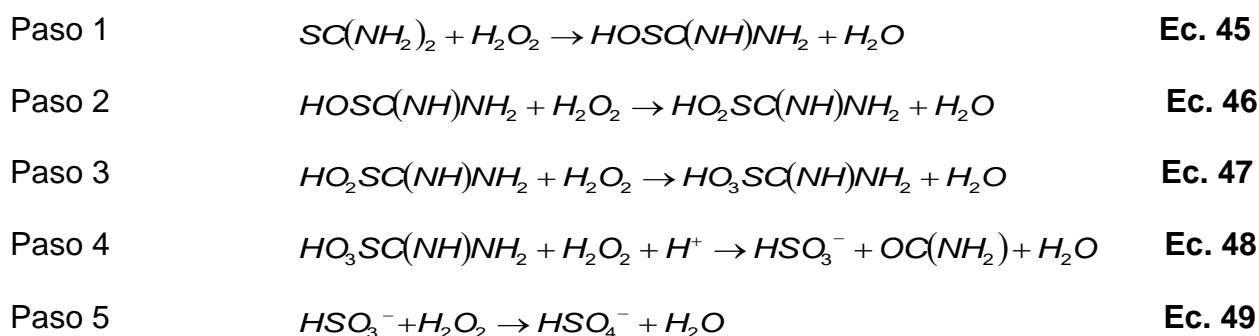
Tabla 6. Datos de ajuste de datos experimentales a valores simulados en condición sobrestequiométrica a 293.15 K.

Equation	$y = a + b \cdot x$		
Residual Sum of Squares	7,24E-06		
Pearson's r	0,99739		
Adj. R-Square	0,99474		
		Value	Standard Error
A	Intercept	1,32E-05	3,14E-05
B	Slope	0,97806	0,00631
krx1	0,019777	min ⁻¹	
krx2	1,1211	(L/mol) ^{0.5}	
krx3	10,439	L/mol	
Km	6,27E-07	mol/L	
Alpha	0,5		
Beta	1		
Gamma	1		
Omega	1		

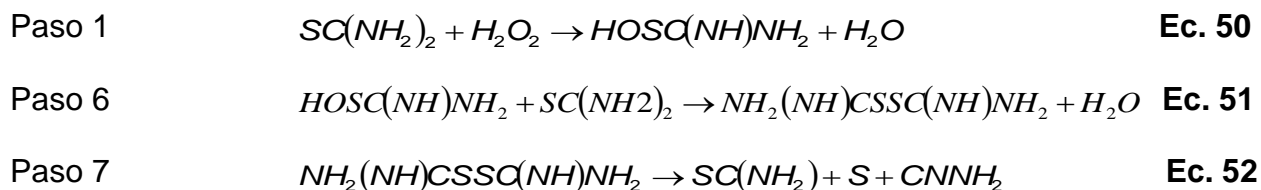
3.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN PROBABLE PARA LA REACCIÓN DE TIOUREA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO VARIANDO LAS RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS.

El abatimiento de Tiourea u oxidación, es un proceso complejo el cual puede involucrar una serie de pasos de reacción elemental el cual ha sido estudiado por diversos autores. Sin embargo, el tipo de mecanismo y productos finales de reacción puede variar de acuerdo a la naturaleza del oxidante. En este sentido, la reacción de TU con el Peróxido de Hidrógeno, ha mostrado un número importante de pasos de reacción tal como se muestra a continuación. (45)

Ruta 1



Ruta 2



En base a estas dos rutas o mecanismos de reacción, es posible visualizar la complejidad del proceso de abatimiento de TU hasta los productos oxidados con Peróxido de Hidrógeno. De este modo, es posible esquematizar los pasos 1 a 7 de la siguiente manera:

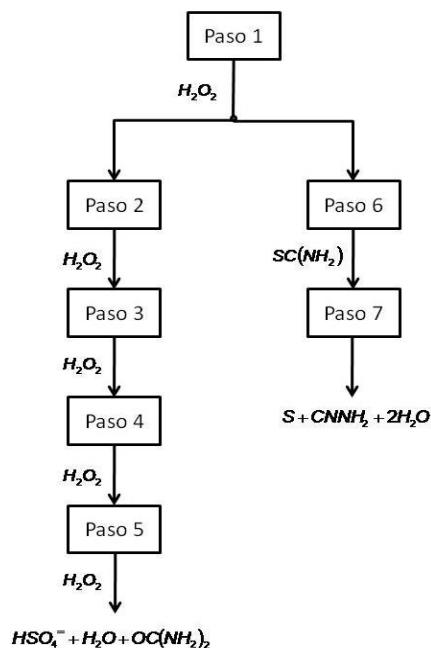


Figura 13. Bifurcación de mecanismos de reacción para oxidación de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno.

En virtud de los mecanismos anteriores, se procedió a evaluar la información experimental frente al modelo mecanístico planteado. Para esto se utilizaron las corridas experimentales considerando diferentes relaciones de TU:H₂O₂. Del mismo modo, se utilizó un método de búsqueda basado en resolución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) combinado con métodos de optimización numérica para la minimización de la norma vectorial entre el conjunto de datos y conjunto solución de la ODE y de este modo, generar solución característico que da cuenta de la parametrización del modelo cinético derivado del mecanismos indicados anteriormente.

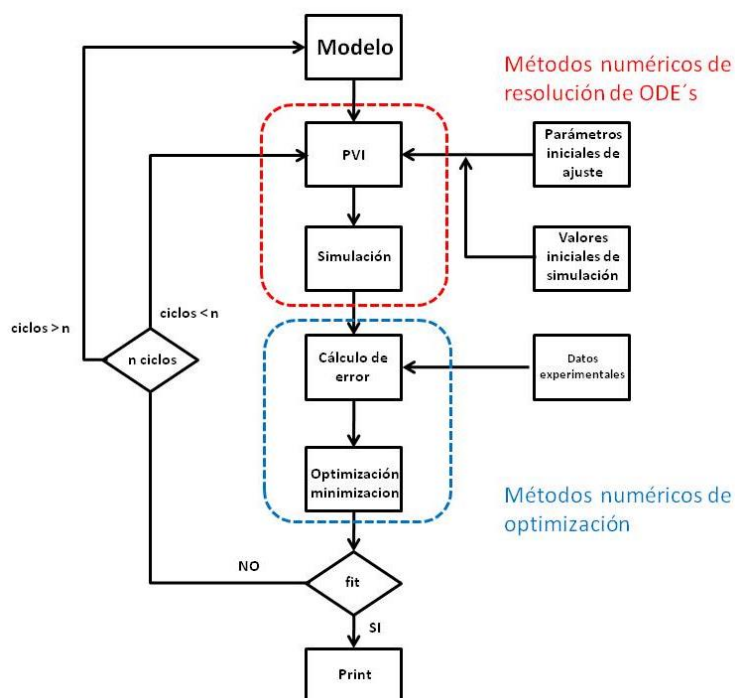


Figura 14. Esquema conceptual de solución y búsqueda de parámetros del modelo.

El esquema conceptual utilizado para llevar a cabo la determinación de parámetros del modelo cinético planteado, se muestra de manera esquemática en la figura 14. Así, este esquema muestra dos módulos de resolución numérica consistentes en solvers para ODE y métodos de búsqueda para optimización de funciones. Adicionalmente, se presentan dos bucles iterativos que permiten la refinación del cálculo tomando como referencia criterios de error o desviación de los datos simulados respecto a los datos experimentales. El segundo bucle corresponde a eventuales modificación del modelo en caso de que no exista convergencia de la solución o si el error es insuperablemente mayor al criterio establecido.

El conjunto de ecuaciones derivado de las rutas mecánicas representadas en el modelo cinético dado en los pasos de reacción elemental 1 a 7 se muestra a continuación:

$$v_{rx1} = k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{SC(NH_2)_2} \quad \text{Ec. 53}$$

$$v_{rx_1} = k_{-1} \cdot C_{HOSC(NH)NH_2} \quad \text{Ec. 54}$$

$$v_{rx2} = k_2 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{HOSC(NH)NH_2} \quad \text{Ec. 55}$$

$$v_{rx_2} = k_{-2} \cdot C_{HO_2SC(NH)NH_2} \quad \text{Ec. 56}$$

$$v_{rx3} = k_3 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{HO_2SC(NH)NH_2} \quad \text{Ec. 57}$$

$$v_{rx_3} = k_{-3} \cdot C_{HO_3SC(NH)NH_2} \quad \text{Ec. 58}$$

$$v_{rx4} = k_4 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{HO_3SC(NH)NH_2} \cdot C_{H^+} \quad \text{Ec. 59}$$

$$v_{rx_4} = k_{-4} \cdot C_{HSO_3^-} \cdot C_{OC(NH_2)_2} \quad \text{Ec. 60}$$

$$v_{rx5} = k_5 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{HSO_3^-} \quad \text{Ec. 61}$$

$$v_{rx_5} = k_{-5} \cdot C_{HSO_4^-} \quad \text{Ec. 62}$$

$$v_{rx6} = k_6 \cdot C_{HOSC(NH)NH_2} \cdot C_{SC(NH_2)_2} \quad \text{Ec. 63}$$

$$v_{rx_6} = k_{-6} \cdot C_{NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2} \quad \text{Ec. 64}$$

$$v_{rx7} = k_7 \cdot C_{NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2} \quad \text{Ec. 65}$$

$$v_{rx_7} = k_{-7} \cdot C_{SC(NH_2)_2} \quad \text{Ec. 66}$$

Del mismo modo, el balance de masa por componente queda definido por:

$$C_{H_2O} = C_{H_2O}^0 - r_{rx1} - r_{rx2} - r_{rx3} - r_{rx4} - r_{rx5} + r_{rx_1} + r_{rx_2} + r_{rx_3} + r_{rx_4} + r_{rx_5} \quad \text{Ec. 67}$$

$$C_{SC(NH_2)_2} = C_{SC(NH_2)_2}^0 - r_{rx1} - r_{rx6} + r_{rx_1} + r_{rx_6} \quad \text{Ec. 68}$$

$$C_{HOSC(NH)NH_2} = r_{rx1} - r_{rx2} - r_{rx6} - r_{rx_{-1}} + r_{rx_{-2}} + r_{rx_{-6}} \quad \text{Ec. 69}$$

$$C_{HO_2SC(NH)NH_2} = r_{rx2} - r_{rx3} - r_{rx_{-2}} + r_{rx_{-3}} \quad \text{Ec. 70}$$

$$C_{HO_3SC(NH)NH_2} = r_{rx3} - r_{rx4} - r_{rx_{-3}} + r_{rx_{-4}} \quad \text{Ec. 71}$$

$$C_{HSO_3^-} = r_{rx4} - r_{rx5} - r_{rx_{-4}} + r_{rx_{-5}} \quad \text{Ec. 72}$$

$$C_{OC(NH_2)} = r_{rx4} - r_{rx_{-4}} \quad \text{Ec. 73}$$

$$C_{HSO_4^-} = r_{rx5} - r_{rx_{-5}} \quad \text{Ec. 74}$$

$$C_{CNNH_2} = r_{rx7} - r_{rx_{-7}} \quad \text{Ec. 75}$$

Al combinar las ecuaciones 53 a 66 con 67 a 75, se configura el sistema de ecuaciones diferenciales que estructura y describe analíticamente al modelo cinético de oxidación de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno en medio ácido. Al mismo tiempo, este sistema de ecuaciones permite modelar simultáneamente la bifurcación de los mecanismos representados esquemáticamente en la figura 13.

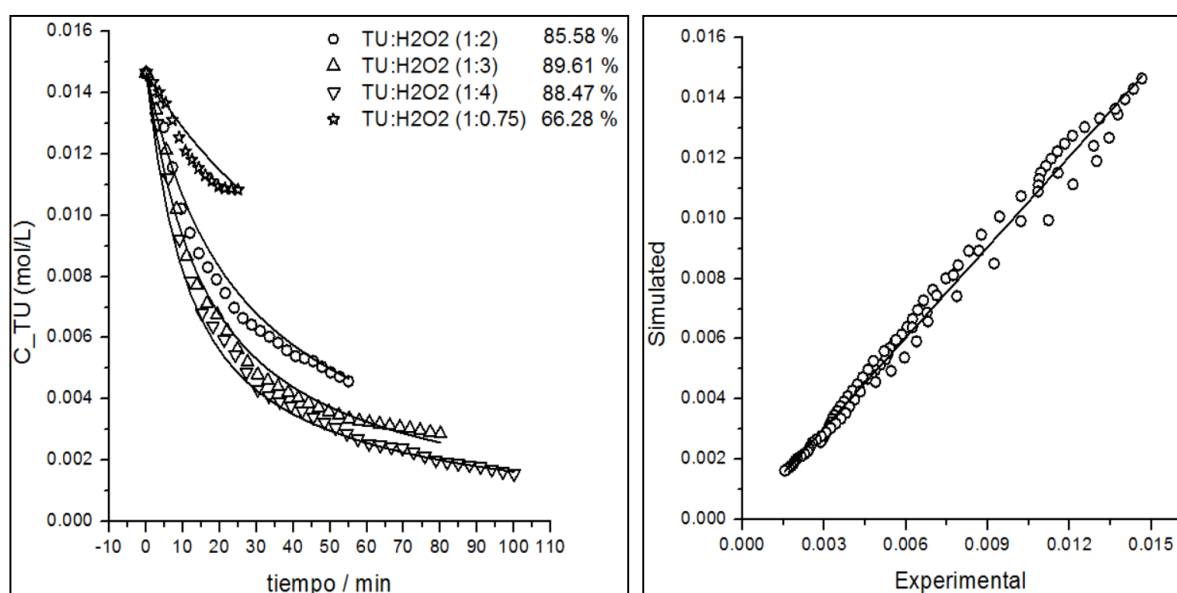


Figura 15. Evaluación simultánea de datos experimentales variando la estequiometría del sistema respecto al modelo de reacción planteado a 293.15 K.

Por otra parte, la evaluación de parámetros se llevó a cabo en forma secuencial, tal como se muestra en la figura 15. En esta figura, se observan los datos experimentales frente a los datos simulados. En efecto, la gráfica de la izquierda muestra los datos ajustados con sus porcentajes de ajuste y la gráfica del lado derecho muestra la representación típica de datos simulados versus datos experimentales. Así mismo, la tabla 7 resume los valores relevantes del proceso de análisis. Como también en esta figura se puede evaluar el porcentaje de remoción de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno, en condiciones sobreestequiométricas 1:4, en donde se obtuvo un 89,44% de eliminación de Tiourea en el Ril.

Tabla 7. Datos de ajuste de datos experimentales a valores simulados.

Equation	$y = a + b \cdot x$		
Residual Sum of Squares	1,51E-05		
Pearson's r	0,99538		
Adj. R-Square	0,99068		
		Value	Standard Error
A	Intercept	3,96E-05	7,43E-05
B	Slope	1,00245	0,00963
k1	1,2232	L/(mol*min)	
k-1	0,24685	min ⁻¹	
k2	86,946	L/(mol*min)	
k-2	9,739	min ⁻¹	
k3	87,951	L/(mol*min)	
k-3	8,0134	min ⁻¹	
k4	79,276	L ² /((mo ²)*min)	
k-4	28,122	L/(mol*min)	
k5	0,77077	L/(mol*min)	
k-5	0	L/(mol*min)	
k6	27,603	L/(mol*min)	
k-6	13,13	min ⁻¹	
k7	32,302	min ⁻¹	
k-7	0	L/(mol*min)	

3.4. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DEL MODELO CINÉTICO DERIVADO DE MECANISMO DE REACCIÓN PROBABLE PARA LA REACCIÓN DE TIOUREA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SISTEMA.

Al considerar los datos variando la temperatura del sistema, se verificó el aumento de la velocidad de abatimiento de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno. Esto es debido a la relación exponencial entre la constante cinética y la temperatura, tal como lo expresa la ecuación de Ahrenius:

$$k_{rxi} = k_{rxi}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_rxi}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. 76}$$

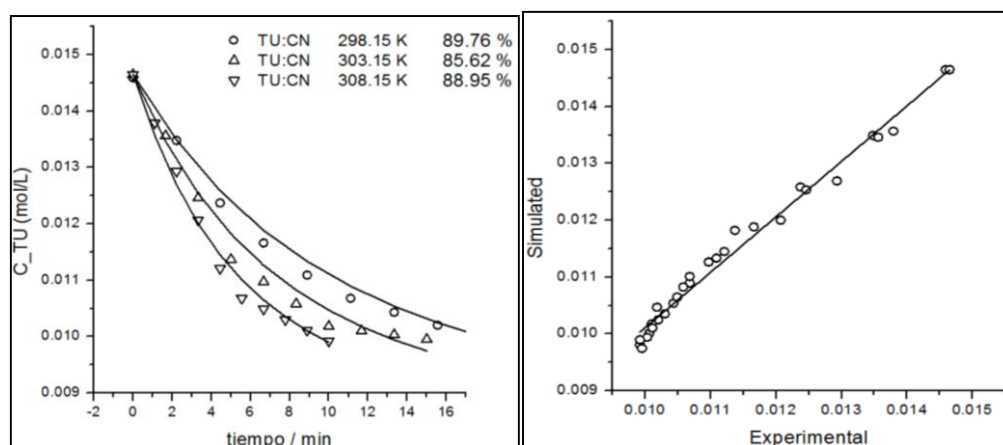


Figura 16. Evaluación simultanea de datos experimentales variando temperatura respecto al modelo de reacción planteado en condición estequiométrica 1:1.

Donde k_{rx_i} ; $k_{rx_{ii}}^0$; $E_{a_{rx_i}}$; R ; y T corresponden a constante cinética, factor de frecuencia, energía de activación del i – ésimo paso, constante de los gases y temperatura en grados Kelvin. Al reemplazar esta relación en las ecuaciones 53 a 66, es posible obtener el modelo cinético de oxidación de Tiourea en función de la variación de masa y energía. De este modo, al ajustar datos experimentales a las ecuaciones del modelo para obtener el factor de frecuencia y energía de activación de cada paso elemental, es posible obtener los diagramas mostrados en la figura 16. Los resultados más relevantes de este análisis, son resumidos en la tabla 4.

Tabla 8. Datos de ajuste de datos experimentales a valores simulados.

Equation	$y = a + b*x$		
Residual Sum of Squares	8,36E-07		
Pearson's r	0,99397		
Adj. R-Square	0,98755		
		Value	Standard Error
A	Intercept	3,54E-04	2,36E-04
B	Slope	9,76E-01	2,03E-02
k1	9,434E+08	L/(mol*min)	
k-1	2,925E+15	min^-1	
k2	5,057E+14	L/(mol*min)	
k-2	5,265E+05	min^-1	
k3	9,846E+05	L/(mol*min)	
k-3	2,586E+02	min^-1	
k4	2,066E+03	L^2/((mo^2)*min)	
k-4	4,188E+08	L/(mol*min)	
k5	1,495E+00	L/(mol*min)	
k-5	0	L/(mol*min)	
k6	6,544E+11	L/(mol*min)	
k-6	1,330E+12	min^-1	
k7	1,002E+00	min^-1	
k-7	0	L/(mol*min)	
Ea1	48,67	kJ/mol	
Ea-1	80,54	kJ/mol	
Ea2	54,99	kJ/mol	
Ea-2	40,62	kJ/mol	
Ea3	29,88	kJ/mol	
Ea-3	112,44	kJ/mol	
Ea4	33,79	kJ/mol	
Ea-4	83,13	kJ/mol	
Ea5	88,62	kJ/mol	
Ea-5	--	kJ/mol	
Ea6	54,88	kJ/mol	
Ea-6	185,52	kJ/mol	
Ea7	9,27	kJ/mol	
Ea-7	--	kJ/mol	

CONCLUSIONES.

Como finalización de este trabajo de investigación, se concluye lo siguiente:

- Con el desarrollo de los ensayos en el proceso de abatimiento de Cianuro con Peróxido de Hidrógeno, se dio a demostrar que al aumentar la concentración de Peróxido y variar la temperatura, no hay modificación en la velocidad de reacción, es decir se obtiene el mismo porcentaje de degradación de Cianuro que en la condición estequiométrica que es del 96%. Y para la remoción de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno, se necesita condiciones sobreestequimétricas de Peróxido, ya que en relación estequiométrica (1:1) se obtuvo un 32% de remoción, mientras que para la condición sobreestequiométrica (1:4), se obtuvo el 89,44% de remoción, demostrando que en estas condiciones se obtienen mejores resultados.
- Se obtuvieron parámetros cinéticos en la remoción de Cianuro como: leyes de velocidad de reacción; ecuaciones diferenciales; constantes cinéticas (k); órdenes de reacción (α , β); energía de activación (E_a). Los mecanismos de reacción obtenidos nos condujo a una ley de velocidad las cuales son plausibles con los datos, cuando se hizo un ajuste de las ecuaciones diferenciales de la velocidad de reacción, respecto a los datos obtenidos en condiciones subestequimétricas y sobreestequimétrica, cuyos datos experimentales se ajustaron a los datos simulados, dando una linealidad.
- En el abatimiento de Tiourea con Peroxido de Hidrógeno, se demostró que reacciones conexas consumen el peróxido por tal razón, los mecanismos de reacción obtenidos nos condujo a una ley de velocidad las cuales son plausibles con los datos, cuando se hizo un ajuste de las ecuaciones diferenciales de la velocidad de reacción, respecto a los datos obtenidos en condiciones subestequimétricas y sobreestequimétrica. Los datos experimentales se ajustaron a los datos simulados, dando una linealidad de donde se obtuvieron los parámetros cinéticos como constante cinéticas (k); energía de activación (E_a).

RECOMENDACIONES.

- De este proyecto de investigación se deben realizar más estudios sobre métodos oxidativos para abatir los metales pesados que contienen los residuos líquidos mineros.
- Con la oxidación de Tiourea se genera Urea, para lo cual se deben buscar métodos para la recuperación de la misma y su posterior uso en la agroindustria.
- Con los modelos cinéticos y sistemas de ecuaciones diferenciales, se puede trabajar en las distintas configuraciones del diseño de equipos, que sean viables para la empresa, ya que con ellos se puede realizar el balance de masa, flujo de caja, como TIR, VAN, CAPEX, OPEX, para poder determinar la factibilidad técnica económica del proyecto de inversión.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Humanos FGdAeD. Inredh. [Online]. Quito; 2011. Available from: http://www.inredh.org/index.php?option=com_content&id=242:diagnostico-legal-de-la-mineria-en-el-ecuador&Itemid=126.
2. Gavin H, Monhemius. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future. *Journal of Cleaner Production*. 2006; 14(2): p. 1158-1167.
3. Panqueva N, Albarracín A, Santos J, et al. Reducción de Mercurio y Degradación de Cianuro en un Reactor Electroquímico de Cilindro Rotatorio Asistido por Luz. *Revista Colombiana de Materiales*. 2014; 11(5): p. 312.
4. Sancho JP, Fernández B, Ayala J, et al. Aplicación del Permanganato Potásico para la Eliminación de Cianuros de Cobre en Aguas Residuales de la Planta de Lixiviación en una Mina de Oro (I). *Revista de Metalurgia*. 2009 Noviembre; 45(6): p. 415-416.
5. Pavas E. Oxidación Fotocatalítica de Cianuro. *Cuadernos de Investigación*. 2005 Abril;(29): p. 9.
6. Tarras NH, Flachier A, et al. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador. *Science of the Total Environmet*. 2001 Octubre 20; 278(3): p. 239-261.
7. Santamaría J, Torres R, et al. Comparación de Cianuro y Tiourea como Agentes Lixiviantes de un Mineral Aurífero Colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería UPTC*. 2013 Junio; 22(34): p. 97.
8. Sandoval F. La pequeña minería en el Ecuador. *Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD)*. 2001 Octubre; 75: p. 3.
9. Quínteros M. SlideShare. [Online].; 2009. Available from: <http://es.slideshare.net/mquinterosjerez/historia-de-la-mineria-en-el-ecuador-1>.
10. Chillce V, Rojas R. Implementación del Sistema Experto en Molinos para Optimizar la Molienda del Circuito de Cobre en la Planta Concentradora de Sociedad Minera Cerro Verde S.A.A.. Santísima Trinidad de Huancayo; 2012. Available from: <http://cip.org.pe/imagenes/temp/tesis/41249817.pdf>.
11. Vargas X, Cuesta D. Efecto de las Variables de Oxidación de Cianuro con Luz Ultravioleta usando TiO₂ como Catalizador. *Umbral Científico*. 2009;; p. 75-80.
12. Ramírez A. Toxicidad del Cianuro. Investigación Bibliográfica de Efectos en Animales y en el Hombre. *An Fac Med*. 2010; 71(1): p. 54.
13. Quispe , Arteaga MdC, et al. Eliminación de Cianuro Mediante Sistema Combinado UV/H₂O₂/TiO₂. *Revista Boliviana de Química*. 2011 Noviembre 25; 28(2): p. 113.
14. Pérez Domínguez JC, Higuera Cobos ÓF. Comportamiento Electroquímico del Cianuro. *Ingeniería & Desarrollo*. 2008;(24): p. 65.
15. Arévalo C. Cybertesis. [Online]. Lima - Perú; 2011. Available from: http://cybertesis.unmsm.edu.pe/xmlui/bitstream/handle/cybertesis/551/Arvalo_sc.pdf?sequence=1.
16. Quiroga P, Olmos V. Revisión de la Toxicocinética y la Toxicodinamia del Ácido Cianhídrico y los Cianuros. *Acta Toxicol Argent*. 2009; 17(1): p. 20.
17. Restrepo O, Montoya C, et al. Degradación Microbiana de Cianuro Procedente de Plantas de Beneficio de Oro mediante una Cepa Nativa de P.fluorences. *DYNA*. 2006; 73(149): p. 46.

- 18 Garcés A, Agudelo L, et al. Aislamiento de Consorcio de Microorganismos . Degradadores de Cianuro. Revista Lasallista de Investigación. 2006; 3(1): p. 8.
- 19 Contreras J. El Camino de la Fórmula: El Caso del Uso de Tiourea para Limpieza de . PLata. Revista Internacional de Conservación, Restauración y Museología. 2010 Enero; 1(1): p. 46.
- 20 Martínez F, Vásquez J, et al. Acoplamiento Molecular y Actividad Antibacteriana de . las Tioureas (R,R)-N,N'-bis(1-ciclohexiletil)tiourea y (R,R)-N,N'-bis(1-feniletil)tiourea. Avances en Biomedicina. 2013; 2(2): p. 68.
- 21 Angulo J. Síntesis de Ligandos N, O y S Dadores y sus Complejos Metalicos. Rev . Soc Quím. 2007; 73(4): p. 249-250.
- 22 Durán C, Aguilar L. Química Recreativa con Agua Oxigenada. Revista Eureka sobre . Enseñanza y Divulgación de las Ciencias. 2011; 8: p. 447.
- 23 Carriazo J, Bossa L, Castillo E. Actividad Catalítica de Metales de Transición en la . Descomposición de Peróxido de Hidrogeno. Quimi. Nova. 2012; 35(6): p. 1101.
- 24 Jaña P, Yévenes L, et al. Estudio Clínico Comparativo entre Colutorio de p-Clorofenol . y Peróxido de Hidrogeno con Colutorio de Clorhexidina al 0,12% en el Crecimiento de Placa Microbiana y Gingivitis. Rev. Clin. Periodoncia Implantol. Rehabil. Oral. 2010; 3(2): p. 65.
- 25 Prieto J, Gonzáles C, et al. Contaminación y Fitotoxicidad en Plantas por Metales . Pesados Provenientes de Suelos y Agua. Tropical and Subtropical Agroecosystems. 2009; 10(1): p. 29-30.
- 26 Rios C, Appasamy D, et al. An Integrated Remediation System Using Synthetic and . Natural Zeolites for Treatment of Wastewater and Contaminated Sediments. DYNA. 2011; 78(170): p. 125.
- 27 Balderas M, Cajujste J, et al. Suelos Agrícolas Contaminados por Metales Pesados . Provenientes de Depositos de Vehículos de Desecho. Terra Latinoamericana. 2003; 21(4): p. 450.
- 28 Miren Z, Aurrekoetxea J, et al. Metales Pesados (Pb, Cd, Cr y Hg) en Población . General Adulta Próxima a una Planta de Tratamiento de Residuos Urbanos de Bizkaia. Rev. Esp. Salud Pública. 2008; 82(5): p. 482.
- 29 Vargas F. La Contaminación Ambiental como Factor Determinante de la Salud. Rev. . Esp. Salud Pública. 2005; 79(2): p. 118.
- 30 Eróstegui C. Contaminación por Metales Pesados. Revista Científica Cienci Médica. . 2009; 12(1): p. 45.
- 31 Gaviria A, Meza L. Análisis de Alternativas para la Degradación del Cianuro en . Efluentes Líquidos y Sólidos del Municipio de Segovia, Antioquia y en la Planta de Beneficio de la Empresa Mineros Nacionales, Municipio de Marmato, Caldas. DYNA. 2006; 73(149): p. 35.
- 32 Rodríguez T, Botelho D, et al. Tratamiento de Efluentes Industriales de Naturaleza . Recalcitrante Usando Ozono, Peróxido de Hidrogeno y Radiación Ultravioleta. Fac. Ing. Unive. Antioquia. 2008;(46): p. 29-30.
- 33 Fajardo J, Burbano D, et al. Estudio de Métodos Químicos de Remoción de Cianuro . Presente en Residuos de Cianuración Provenientes del Proceso de Extracción de Oro de Veta en el Departamento de Nariño. Luna Azul. 2010; 6(31): p. 8.
- 34 Leiva P. Degradación de Cianuros mediante Oxidación Química en Efluentes . Industriales. Universidad de Oviedo. 2012;; p. 23.

- 35 López M. Lixiviación de Plata a partir de Concentrados Sulfurados con Tiourea . Electro-oxidada. Ciencias Básicas e Ingeniería. 2010;; p. 8.
- 36 Carrillo M. Estudio Comparativo de la Lixiviación de dos Minerales Auroargentíferos . (Oxidado y Sulfurado) con cianuro y Tiourea. Facultad de Ingenierías Físico Químicas. 2013;; p. 20.
- 37 Barazarte H, García T, et al. Evaluación de dos Métodos Colorimétricos para . Cuantificar Sustancias Pécticas en Parchita (*passiflora edulis*). Bioagro. 2010; 22(2): p. 164.
- 38 Saavedra F, Borja N, et al. Análisis por Espectroscopia UV y FTIR de Marcerados . Acuosos y Alcohólicos de Aloe vera L, y Aloe barbadensis Miller. Interacción con Sales Inorgánicas. Rev. Soc. Quím Perú. 2010; 76(3): p. 243.
- 39 Sharma S, Vaidya R, et al. Photo-Assisted Reactions of Thiourea with H₂O₂, Fenton . and other Related Reagents. Indian Journal of Chemistry. 2004 Febrero; 43A(2): p. 307-309.
- 40 Hach C. Pyridine Pyrazalone Method. U.S.A.;; 2010.
- 41 Blagrove R, Gruem LC. Spectrophotometric Determination of Thiourea. . Mikrochimica. 1971 Febrero 22; 59(4): p. 639-643.
- 42 Allen AO, Hochanadel C, Glormley JA, et al. Descomposition of Water and Aqueous . Solutions Under Mixed fast Neutron and Gamma Radiation. The Journal of Physical Chemistry. 1952 Mayo; 56(5): p. 575-586.
- 43 Roman F, Achim L, Sonntag C. Characterisation and Quantitative Dtermination of . (Hydro)Peroxides Formed in the Radiolysis of Dioxygen-Containing Systems and Upon Ozonolysis. Radiation Physics and Chemistry. 2003 Junio; 67(15): p. 470.
- 44 Brandhuber P, Korshin G. Methods for the Detection of Residual Concentrations of . Hydrogen Peroxide in Advance Oxidation Processes United States of America: 978-1-934183-15-1; 2009.
- 45 Sahu S, Rani P, et al. Oxidation of Thiourea and Substituted Thioureas. Journal of . Sulfur Chemistry. 2011;; p. 19-21.

ANEXOS.



Figura 17. Compañía Minera Franromec, ubicada en la Provincia del Azuay.



Figura 18. Toma de residuos líquidos cianurados y tioureados provenientes del proceso de adsorción.



Figura 19. Abatimiento de Cianuro con Peróxido de Hidrógeno.



Figura 20. Toma de muestras para cuantificar Cianuro y Peroxido de Hidrógeno.



Figura 21. Determinación de Cianuro y Peróxido de Hidrogeno en Espectrofotómetro UV-VIS (1240-ZHIMADZU).



Figura 22. Abatimiento de Tiourea con Peróxido de Hidrógeno.

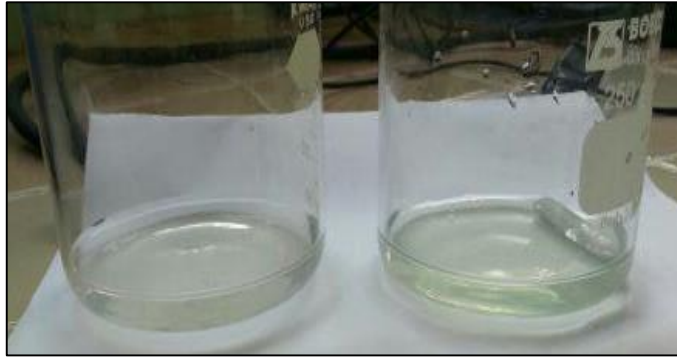


Figura 23. Toma de muestras para cuantificar Tiourea



Figura 24. Determinación de Tiourea en Espectrofotómetro UV-VIS (1240-ZHIMADZU).



Figura 25. Piscinas de almacenamiento de residuos líquidos mineros.

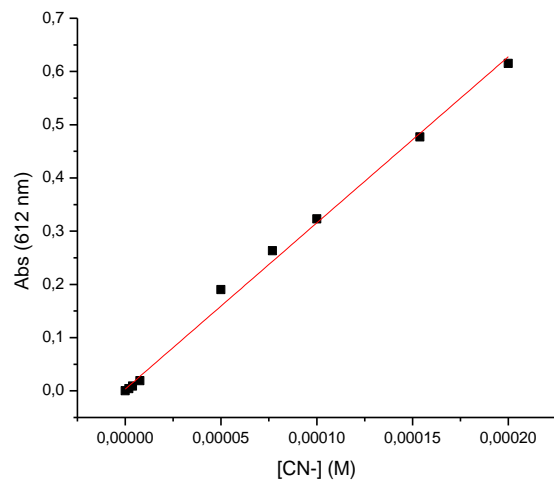


Figura 26. Recta de calibración para Cianuro.

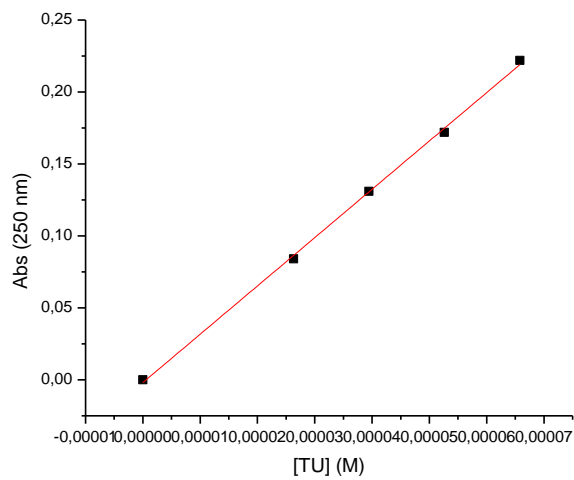


Figura 27. Recta de calibración para Tiourea.

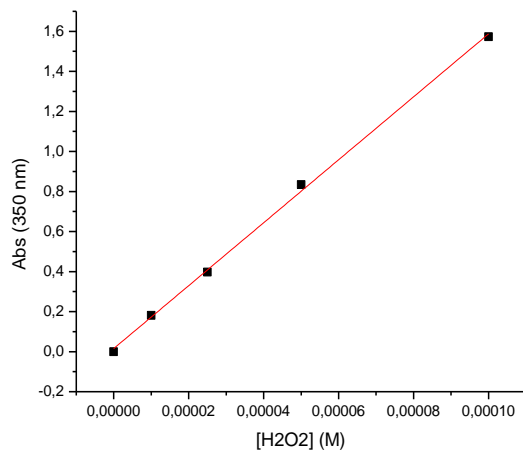


Figura 28. Recta de calibración para Peróxido de Hidrogeno.