

Universidad de Costa Rica

Facultad de Ingeniería

Escuela de Ingeniería Química

Dimensionamiento de un proceso para el tratamiento de agua residual con contenido de cianuro de oro, cianuro de potasio, cianuro de cobre y cianuro de sodio; producto del proceso de recubrimiento de metales

Informe de graduación sometido a la consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final para optar al grado de Licenciatura en Ingeniería Química

André David Garnier Noguera

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San José, Costa Rica
2017

COMITÉ ASESOR

Proyecto de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química
como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Sustentante:

André David Garnier Noguera

Aprobado por:



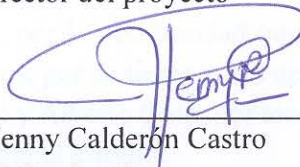
Ing. Esteban Durán Herrera, Ph.D.

Presidente del tribunal



Ing. Esteban Richmond Salazar

Director del proyecto



Ing. Jenny Calderón Castro

Miembro Lector



Ing. Esteban Gamboa Gamboa

Miembro Lector



Ing. Allan Mora Vindas

Miembro Lector

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

San José, Costa Rica

2017

AGRADECIMIENTOS

Primeramente el agradecimiento a Dios, por permitirme el don de la vida y la grandeza de poder ser lo que hoy soy. A mis padres, que mediante su paciencia y su esfuerzo siempre han sido un pilar en mi vida y en mis decisiones, mostrando su apoyo y confianza en mí. A hermanos; Mariela, que con su cariño y sonrisa me ha enseñado a realmente amar la vida; Jorge, quien ha sido un verdadero hermano, guiándome, protegiéndome y aconsejándome; Marisé, quien mediante su esfuerzo ha sido el mejor ejemplo de virtud y dedicación; a mi esposa Yolanda, quien con su amor, fe y confianza en mí me ha enseñado a siempre alzar la cabeza y mirar más allá, a mi hijo Felipe que fue el encargado de brindarme el último empujón llenándome de confianza y de fortaleza, a mis suegros, cuñados y concuñas por el cariño demostrado. A mis abuelos que siempre me han mostrado su interés en mi bienestar y su cariño incondicional, a mis tíos y primos que siempre dicen presente.

A los profesores, que nunca mostraron dudas a la hora de compartir su conocimiento, especialmente a Leonardo Garro que con su paciencia y guía me ayudaron a conseguir este importante triunfo, Esteban Richmond con sus consejos y observaciones, Esteban Gamboa, Esteban Durán, Jenny Calderón, Allan Mora, Bernardo Mora y Adolfo Ulate quienes con sus aportes hicieron posible el presente estudio.

A la empresa FORTECH S.A. por la oportunidad que me brindaron al abrirme sus puertas, en especial a Andrés Villalobos, por su tiempo, sus aportes y su confianza.

A Mario Sanabria, Ariel Alfaro y Alberto Coto, por tomarse su tiempo para contestar mis preguntas y aportar su conocimiento al estudio.

A mis verdaderos amigos, siempre presentes en las buenas y en las malas, demostrando su hermandad.

A todos, muchas gracias.

RESUMEN

Los compuestos cianurados en Costa Rica son producto, en la mayoría de los casos, del recubrimiento de metales, ya que en el país no se practica la minería el tema del cianuro es poco conocido y por esta razón, se genera un inconveniente para las empresas generadoras de estos desechos. El objetivo principal del presente estudio es brindar soluciones prácticas y asequibles a las empresas de galvanoplastia, dimensionando un proceso para el tratamiento de aguas residuales con contenido de cianuro de oro, cianuro de potasio, cianuro de cobre y cianuro de sodio.

La metodología empleada para el proyecto constó de una amplia investigación bibliográfica; seguidamente se determinaron las posibles técnicas de degradación para los compuestos cianurados, tomando en cuenta principalmente, las características de las empresas galvanoplásticas y de los compuestos cianurados encontrados en éstas. De esta forma se obtiene una herramienta de comparación entre las diferentes técnicas, relacionándolas con aspectos afines a este tipo de industria. Según la herramienta de selección generada, las opciones que más se adecuan a la industria del recubrimiento de metales son los métodos de oxidación por medio de hipoclorito de sodio al 50 % y por medio de peróxido de hidrógeno al 12 %, obteniendo ambos una nota promedio de cuatro puntos. A pesar de poder realizar la degradación utilizando únicamente uno de los agentes oxidantes, se toma la decisión de estudiar la sinergia de ambos, con la finalidad de mejorar costos de operación sin perder de vista la degradación completa de los compuestos cianurados ni la formación de subproductos manipulables. Esta operación brinda mejores resultados de degradación de cianuro, llevando su concentración hasta valores por debajo de los $1,50 \times 10^{-4}$ kg/m³, mientras que el proceso de degradación utilizando únicamente el Hipoclorito de Sodio al 50 % presenta una concentración final de cianuro de $2,6 \times 10^{-3}$ kg/m³ y la degradación con el Peróxido de Hidrógeno al 12 % conlleva finalmente a una concentración de cianuro de $3,72 \times 10^{-1}$ kg/m³.

Posteriormente se realizó el dimensionamiento del equipo requerido, mediante balances de materia y energía, con el resultado de que el proceso logra llevarse a cabo en dos tanques agitados de 0,81 m³ y 1,10 m³ (con motores de 2500 W y 372,85 W de potencia), a los cuales se les adicionan los diversos reactivos mediante uso de dosificadores de pH y ORP (medidor de potencial oxidación-reducción).

Se estima que la inversión de capital fijo sea de 15 633 USD; y que los costos por operación y mantenimiento sean de 33 522 USD anuales.

ÍNDICE GENERAL

COMITÉ ASESOR	i
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	v

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	1
1.1 El cianuro	2
1.1.1 Química del cianuro	3
1.1.2 Toxicidad de los cianuros	6
1.2 La industria del recubrimiento de metales	7
1.2.1 Desechos producto del recubrimiento de metales	9
1.2.2 Desechos cianurados producto de la galvanoplastia	10
1.2.2.1 Cianuro producto de la inmersión en calor	10
1.2.2.2 Cianuro producto de la electrodeposición	10
1.3 Legislación vigente	11

CAPÍTULO II

TRATAMIENTO DE AGUA CON CONTENIDO DE CIANURO	17
2.1 Extracción de productos cianurados de la solución y conversión de formas tóxicas a formas no tóxicas	18
2.1.1 Degradación natural	18
2.1.1.1 Oxidación biológica	19
2.1.1.2 Oxidación biológica asistida	21
2.1.1.3 Hidrólisis/destilación	23
2.1.2 Métodos de complejación	24

2.1.2.1	Formación de complejos de hierro o Proceso Noranda	24
2.1.2.2	Proceso AVR para la recuperación del cianuro	25
2.1.2.3	Adición de metales a la solución	26
2.1.2.4	Flotación	27
2.1.2.5	Extracción mediante solventes	27
2.1.3	Oxidación de fases cianuradas para formar compuestos menos tóxicos	28
2.1.3.1	Oxidación con peróxido de hidrógeno	28
2.1.3.2	Oxidación por dióxido de azufre y aire	31
2.1.3.3	Oxidación por hipoclorito o “cloración alcalina”	33
2.1.3.4	Oxidación por ozono	35
2.1.3.5	Oxidación con ácido peroximonosulfúrico	36
2.1.4	Métodos de adsorción	37
2.1.4.1	Minerales	37
2.1.4.2	Carbón activado	38
2.1.4.3	Resinas	38
2.1.5	Otros métodos	38
2.1.5.1	Degradación fotolítica	39
2.1.5.2	Métodos físicos	40

CAPÍTULO III

SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA DEGRADACIÓN DE CIANUROS	43	
3.1	Métodos de análisis	43
3.1.1	Verificación de destrucción total in situ	44
3.1.2	Metodología para identificación de cianuro ejecutada por laboratorio	44
3.2	Pautas para la elección del método de degradación de cianuro	45
3.3	Metodología para la elección de la técnica para degradación de cianuro	50
3.4	Sistema de trabajo	53
3.4.1	Degradación mediante hipoclorito de sodio	53

3.4.2	Degradación mediante peróxido de hidrógeno	59
3.4.3	Degradación mediante hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno	63
3.4.4	Resultados obtenidos	66
3.5	Sistema de reacciones	69

CAPÍTULO IV

CÁLCULOS TÉCNICOS PARA EL ESCALAMIENTO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE CIANUROS		71
4.1	Datos generales	71
4.2	Balance de materia	72
4.2.1	Balance de materia para la primera etapa: reactor 1, parte a	73
4.2.2	Balance de materia para la segunda etapa: reactor 1, parte b	75
4.2.3	Balance de materia para la tercera etapa: reactor 2, parte a	78
4.2.4	Balance de materia para la cuarta etapa: reactor 2, parte b	80
4.3	Balance de energía	81
4.3.1	Balance de energía para la primera etapa: reactor 1, parte a	82
4.3.2	Balance de energía para la segunda etapa: reactor 1, parte b	83
4.3.3	Balance de energía para la tercera etapa: reactor 2, parte a	83
4.3.4	Balance de energía para la cuarta etapa: reactor 2, parte b	84
4.4	Diagrama de flujo	85
4.5	Dimensionamiento de la Planta	86

CAPÍTULO V

ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS PRELIMINARES DEL PROCESO		93
5.1	Costos de inversión de capital fijo	93
5.1.1	Costos directos	93
5.1.2	Costos indirectos	96
5.2	Costos de operación y mantenimiento	98
5.2.1	Costos directos de operación	98

5.2.2	Gastos Fijos	101
CAPÍTULO VI		
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		103
6.1	Conclusiones respecto de la planta de degradación de cianuros	103
6.2	Recomendaciones respecto de la planta de degradación de cianuros	105
BIBLIOGRAFÍA		107
APÉNDICE A. DATOS UTILIZADOS PARA EL DIMENSIONAMIENTO		113
APÉNDICE B. RESULTADOS DEL DIMENSIONAMIENTO		119
APÉNDICE C. MUESTRA DE CÁLCULO		125
APÉNDICE D. NOMENCLATURA		141
ANEXOS		143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Relación entre el CN^- y el HCN con el pH.	4
Figura 2.1. Ejemplo de degradación de cianuro en diques de colas someros.	19
Figura 3.1. Pruebas para tratamiento de cianuro de cobre y sodio, mediante hipoclorito de sodio.	54
Figura 3.2. Pruebas cualitativas para demostrar presencia de cianuro en disolución.	55
Figura 3.3. Determinación de cianuro de cobre y sodio presente, post tratamiento con hipoclorito de sodio.	56
Figura 3.4. Degradación de cianuro de oro-potasio, utilizando hipoclorito de sodio.	57
Figura 3.5. Resultados visuales para las pruebas positivas de degradación de cianuro de oro-potasio, mediante hipoclorito de sodio.	57
Figura 3.6. Mezcla de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuros 50:50, tratada con hipoclorito de sodio.	58
Figura 3.7. Resultados de las pruebas para la mezcla de cianuros.	58
Figura 3.8. Tratamiento de cianuro de cobre y sodio, mediante peróxido de hidrógeno.	59
Figura 3.9. Cianuro de oro potasio tratado con peróxido de hidrógeno.	60
Figura 3.10. Mezcla de cianuros tratada con peróxido de hidrógeno.	61
Figura 3.11. Pruebas para determinación de presencia de cianuro cobre y sodio.	61
Figura 3.12. Resultados positivos ante presencia de cianuro de oro potasio.	62
Figura 3.13. Resultados para muestra de mezcla de cianuros.	62
Figura 3.14. Pruebas de degradación mediante adición de NaOCl y posterior adición H_2O_2 .	63
Figura 3.15. Adición de peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio al cianuro de cobre y sodio con cianuro de oro potasio.	64
Figura 4.1. Diagrama general para el proceso de degradación de cianuro.	72
Figura 4.2. Esquema de caja negra para la primera etapa de degradación.	73
Figura 4.4. Esquema de caja negra para la segunda etapa.	76
Figura 4.5. Esquema de caja negra con los porcentajes por especie en cada corriente, segunda etapa (reactor 1, parte b).	77
Figura 4.6. Representación mediante esquema de caja negra del proceso acontecido en la tercera etapa.	79
Figura 4.7. Esquema de caja negra para la tercera etapa con los respectivos porcentajes por corriente.	79
Figura 4.8. Esquema de caja negra para la cuarta etapa.	80
Figura 4.9. Resumen de la cuarta etapa, mediante esquema de caja negra.	81
Figura 4.10. Diagrama de flujo para la degradación de cianuro de oro-potasio, cianuro de cobre, cianuro de sodio y cianuro de potasio, mediante el uso de hipoclorito de sodio al 12 % y peróxido de hidrógeno al 30 %.	89
Figura 4.12. Dimensionamiento para el segundo reactor.	91

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1.1. El cianuro en soluciones	5
Cuadro 1.2. Fórmula comercial para solución de baño de oro	8
Cuadro 1.3. Fórmula comercial para solución de baño de cobre	8
Cuadro 1.4. Límites de cianuro permisibles para los parámetros obligatorios complementarios de aguas residuales vertidas	14
Cuadro 1.5. Límites máximos permisibles para los parámetros universales de análisis obligatorio de aguas residuales vertidas	15
Cuadro 2.1. Propiedades físicas del Ácido de Caro	37
Cuadro 3.1. Métodos analíticos normalizados y métodos empleados en el análisis de las diferentes especies de compuestos cianurados	44
Cuadro 3.2. Concentraciones de cianuro encontradas según las pruebas de laboratorio	45
Cuadro 3.3. Criterios de selección para métodos de degradación de cianuro	51
Cuadro 3.4. Clasificación de métodos según promedio por criterios de selección	52
Cuadro 3.5. Resultados obtenidos a partir de las pruebas para degradación, con 200 ml de cianuro de cobre y sodio, mediante hipoclorito de sodio	55
Cuadro 3.6. Resultados obtenidos para las pruebas de 100 ml cianuro de oro-potasio y cianuro de potasio con NaOCl	56
Cuadro 3.7. Tratamiento para una muestra de $2,00 \times 10^{-4}$ m ³ de $\text{KAu}(\text{CN})_2:\text{KCN}/[\text{Cu}(\text{CN})_2]:\text{NaCN}$ con NaOCl	58
Cuadro 3.8. Tratamiento para muestras de $2,00 \times 10^{-4}$ m ³ $[\text{Cu}(\text{CN})_2]:\text{NaCN}$ con H_2O_2	60
Cuadro 3.9. Muestra de 1×10^{-4} m ³ $\text{KAu}(\text{CN})_2:\text{KCN}$ tratada con H_2O_2	61
Cuadro 3.10. Tratamiento de $\text{KAu}(\text{CN})_2:\text{KCN} /[\text{Cu}(\text{CN})_2]:\text{NaCN}$ en muestra de $2,00 \times 10^{-4}$ m ³ con H_2O_2	62
Cuadro 3.11. Tratamiento de $[\text{Cu}(\text{CN})_2]:\text{NaCN}$ en una muestra de $2,00 \times 10^{-4}$ m ³ con mezcla $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NaOCl}$	65
Cuadro 3.12. Tratamiento de $2,00 \times 10^{-4}$ m ³ de $\text{KAu}(\text{CN})_2:\text{KCN}/[\text{Cu}(\text{CN})_2]:\text{NaCN}$ (proporción 50:50) con mezcla $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NaOCl}$	65
Cuadro 3.13. Concentración de cianuro después de su tratamiento	66
Cuadro 3.14. Pruebas para medir volumen de reactivo necesario para eliminar cianuro en $1,00 \times 10^{-4}$ m ³ de muestras	67
Cuadro 3.15. Resultados de los parámetros universales de análisis obligatorio de aguas residuales vertidas	67
Cuadro 3.16. Resumen de resultados obtenidos	68
Cuadro 4.1. Promedio de flujos tomados de la línea de oro	71
Cuadro 4.2. Resumen de equipos para degradación de cianuros.	92

Cuadro 5.1. Costos del equipo	94
Cuadro 5.2. Costos de instrumentación y control	95
Cuadro 5.3. Costos de tuberías y válvulas	95
Cuadro 5.4. Estimación de la inversión de capital fijo	97
Cuadro 5.5. Costo anual por reactivo	99
Cuadro 5.6. Resumen de costo por mano de obra	99
Cuadro 5.7. Estimación del costo de operación y mantenimiento	102
Cuadro A.1. Primera medición de flujos línea de oro	113
Cuadro A.2. Segunda medición de flujos línea de oro	113
Cuadro A.3. Tercera medición de flujos línea de oro	113
Cuadro A.4. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias que participan del proceso	113
Cuadro A.5. Constantes fisicoquímicas de los productos y subproductos del proceso	114
Cuadro A.6. Condiciones másicas de las corrientes de entrada, reactor 1, primera parte	115
Cuadro A.7. Condiciones energéticas de las corrientes de entrada, reactor 1, parte a	115
Cuadro A.8. Condiciones de diseño	115
Cuadro A.9. Costo de reactivos por punto de venta	116
Cuadro A.10. Costo de equipo de instrumentación y control	117
Cuadro A.11. Costo de equipo general, requerido en el proceso de degradación	117
Cuadro B.1. Condiciones de flujos	119
Cuadro B.2. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 1, parte a	119
Cuadro B.3. Condiciones másicas de entrada, reactor 1, parte b	119
Cuadro B.4. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 1, parte b	120
Cuadro B.5. Condiciones másicas de las corrientes de entrada, reactor 2, parte a	120
Cuadro B.6. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 2, parte a	120
Cuadro B.7. Condiciones másicas de las corrientes de entrada, reactor 2, parte b	121
Cuadro B.8. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 2, parte b	121
Cuadro B.9. Condiciones energéticas de salida, reactor 1, parte a	121
Cuadro B.10. Condiciones de las corrientes de entrada, reactor 1, parte b	122
Cuadro B.11. Condiciones de las corrientes de salida, reactor 1, parte b	122
Cuadro B.12. Condiciones de las corrientes de entrada, reactor 2, parte a	122
Cuadro B.13. Condiciones de las corrientes de salida, reactor 2, parte a	123
Cuadro B.14. Condiciones de las corrientes de entrada, reactor 2, parte b	123
Cuadro B.15. Condiciones de las corrientes de salida, reactor 2, parte b	123
Cuadro B.16. Resumen general de las condiciones en las corrientes	124
Cuadro B.17. Características en reactores	124

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Dada la naturaleza cambiante de las aguas residuales por tratar, muchos de los contaminantes de su contenido, no se ven afectados por los procesos y operaciones de un tratamiento convencional. En la mayoría de los casos, los medios de tratamiento se han adoptado de otros campos y, a medida que se van conociendo mejor los efectos de los distintos contaminantes descargados en el medio ambiente, se presta mayor atención a la eliminación específica de contaminantes.

El desarrollo industrial genera una serie de daños y perturbaciones, entre ellos la contaminación, que es una amenaza constante para el ambiente. Las empresas industriales, sometidas a una enorme presión por el mercado, por los precios y por las normativas, tienden a maximizar su producción, sus ventas y sus beneficios.

Algunas industrias han empezado a comprometerse, lanzándose voluntariamente a la protección de ecosistemas, mediante el establecimiento y aplicación de programas de gestión, no debe entenderse ésta labor como una obligación, sino como una iniciativa para la mejora de su situación ambiental presente y futura. Tal conciencia ecológica ha sido motivada, en parte, por las continuas presiones administrativas, de opinión pública y los consumidores. Con la consecuencia de que hoy en día, parte de la calidad que representa el producto viene respaldada por la forma en que la misma empresa maneja el tema ambiental. La educación que recibe actualmente la población nacional nace del sentimiento de responsabilidad ecológica.

Como consecuencia de esta preocupación, asociada a las exigencias legales y éticas de la sociedad y a su propia responsabilidad, la industria está experimentando un cambio y se integra en el medio con una actitud cada vez más dinámica y activa, estableciendo una serie de compromisos ecológicos y de protección a los ecosistemas.

1.1 El cianuro

Aunque las preocupaciones ambientales por el uso del cianuro en minería y otras industrias se han hecho más públicas sólo en los últimos años, realmente existe una larga historia sobre el uso del cianuro en procesos metalúrgicos y otros procesos en todo el mundo.

Dippel y Diesbach descubrieron el “azul de Prusia” (ferrocianuro de hierro) en 1704. Los primeros trabajos bien documentados fueron los estudios de Scheele sobre la solubilidad del oro en soluciones de cianuro que datan de 1783, en Suecia. La química oro-cianuro se estudió activamente a mediados del siglo XIX en Inglaterra (Faraday), Alemania (Elsner) y Rusia (Elkington y Bagration). Alrededor de 1840, Elkington obtuvo una patente por el uso de soluciones de cianuro de potasio para la galvanoplastia oro y plata. Elsner lideró la evaluación del papel del oxígeno en la disolución del oro mediante soluciones de cianuro (Álvarez, 2005).

El cianuro es una sustancia química, potencialmente letal, que actúa rápidamente y puede existir de varias formas. El cianuro se describe con un olor a “almendras amargas”, pero no siempre emana un olor y no todas las personas pueden detectarlo. El cianuro también es conocido por su denominación militar AN (para el cianuro de hidrógeno) y CK (para el cloruro de cianógeno), aparte de que el cianuro de hidrógeno, bajo el nombre Zyklon B, se utilizó como agente genocida por los alemanes durante la Segunda Guerra Mundial. (Departamento de Salud y Servicios Humanos, 12 de marzo del 2003).

El término “Cianuro” sirve para designar a una familia de compuestos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple ($C\equiv N$). Los compuestos orgánicos que contienen este grupo se denominan “Nitrilos”. Habitualmente, este término tiene connotaciones negativas debido a que muchos de sus compuestos presentan propiedades sumamente tóxicas o letales, que además poseerán características diferentes dependiendo del elemento químico con el que estén combinados (Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía, Junio 2007).

Las personas pueden exponerse al cianuro al respirar el aire, beber el agua, comer los alimentos o tocar la tierra que contiene cianuro, como resultado tanto de procesos naturales

como industriales. El envenenamiento depende de la cantidad de cianuro al que se ha estado expuesto, la forma de exposición y la duración de la misma. En su forma gaseosa es más peligroso en lugares cerrados porque el gas queda atrapado en su interior, mientras que en espacios abiertos se evapora y dispersa rápidamente haciendo que sea menos dañino al aire libre (Departamento de Salud y Servicios Humanos, 12 de marzo del 2003).

Debido a su composición y a su facilidad de combinarse con otras sustancias, el cianuro es ampliamente utilizado en la industria química. Así, resulta ser un elemento importante en la producción de papeles, textiles y plásticos, en la fumigación de barcos y edificios, para esterilizar la tierra, en el proceso de galvanización, en la limpieza de los metales, en el proceso de revelado de fotografías, para exterminar plagas de insectos, en la producción de compuestos orgánicos, entre otros (Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía, Junio 2007). Además, el cianuro se utiliza en productos farmacéuticos como el laetril, una sustancia para combatir el cáncer y el nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial. Los compuestos de cianuro también se utilizan en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen las cicatrices.

1.1.1 Química del cianuro

En general, las distintas especies que incorporan en su composición al ión cianuro pueden ser agrupadas en alguna de las siguientes clases:

a. Ión Cianuro: Este término se refiere únicamente al anión CN^- en solución. Desde el punto de vista técnico, un anión con carga singular que consta de un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno unidos con un enlace triple, $\text{C}\equiv\text{N}^-$ (Instituto Internacional para el Manejo del Cianuro, Octubre 2009).

b. Cianuro libre: Cianuro libre es el término utilizado para describir tanto el ión de cianuro (CN^-) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución (Gaviria y Meza, 2006).

Los bloques sólidos de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el ión de sodio y el anión de cianuro (CN^-). El anión de cianuro se combina luego con el ión de hidrógeno para formar HCN molecular. La concentración del ión de hidrógeno en el agua del proceso se expresa mediante el conocido parámetro pH. Casi todo el cianuro libre está presente como HCN, cuando hay abundantes iones de hidrógeno presentes, es decir, con un valor de pH de 9,3 o menos. El HCN, entonces, puede volatilizarse y dispersarse en el aire. Cuando el pH es superior a 10,5, se presentan pocos iones de hidrógeno, casi todo el cianuro libre está presente como CN^- . En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9,4. En la figura 1.1 se muestra la relación entre el HCN y el cianuro con el pH.

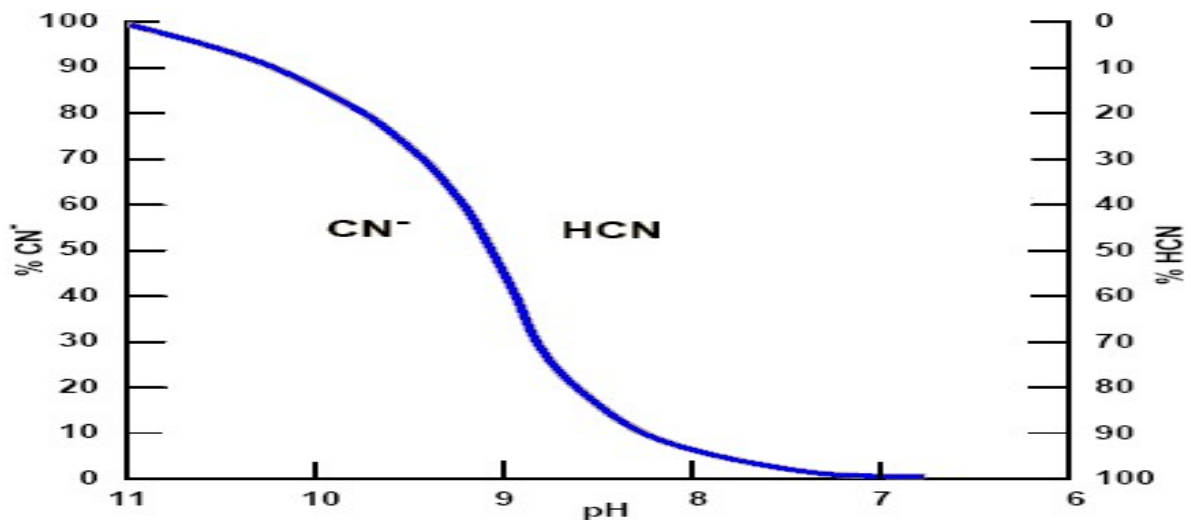


Figura 1.1. Relación entre el CN^- y el HCN con el pH (Camargo y Ossa, 2005).

Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante elaborados procesos de tratamiento y mecanismos naturales de atenuación.

c. Complejos de cianuro: Son compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un anión que contiene al ión cianuro. El anión, denominado

complejo, puede seguir disociándose, produciendo en última instancia un catión y varios aniones cianuro.

Existe una amplia gama de interacciones químicas y físicas entre los componentes de los complejos. Los complejos de cianuros metálicos alcalinos normalmente pueden ser representados por $A_yM(CN)_x$, donde A representa el elemento alcalino presente, y las veces en que está presente el elemento alcalino, M el metal pesado y x el número de grupos CN. La disociación inicial de cada uno de estos complejos de cianuro solubles producen un anión que es el radical $M(CN)_x^{y-}$. Este puede disociarse con la liberación de CN^- y la consecuente formación de HCN (Smith y Mudder, 2001).

El cuadro 1.1 muestra que pueden disolverse cantidades significativas de otros metales cuando el mineral que los contiene se lixivia con soluciones de cianuro.

Cuadro 1.1. El cianuro en soluciones (Logsdon, Kagelstein y Mudder, 2003)

Elementos	Rango de concentración ($\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Cianuro total	50 a 2000
Arsénico	0 a 115
Cobre	0,1 a 300
Hierro	0,1 a 100
Plomo	0,0 a 0,1
Molibdeno	0,0 a 4,7
Níquel	0,3 a 3,5
Zinc	13 a 740

Convencionalmente, los químicos en cianuro distinguen entre los complejos débiles y fuertes de cianuro. Los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros disociables en ácidos débiles (DAD), pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. DAD es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4,5.

Por otra parte, los complejos fuertes de cianuro (DAF), se degradan mucho más lentamente que el cianuro DAD en condiciones químicas y físicas normales (Logsdon, Kagelstein y Mudder, 2003). Son compuestos cianurados que resisten al ataque de un ácido débil, pero se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (en torno a 2).

d. Cianuro total (TCN): Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total incluye el cianuro libre, los cianuros simples y todos los cianuros complejos (Gaviria et al, 2006).

1.1.2 Toxicidad de los cianuros

Como cianocompuestos, puede desprender ácido cianhídrico con solo su dilución en agua. Por inhalación produce irritaciones en mucosas, náuseas, vómitos, taquicardias, dificultades respiratorias, vértigo y pérdida del conocimiento. Al estar en contacto con la piel, existe el riesgo de absorción cutánea. Por ingestión, al ser absorbido tiene un efecto letal, provocando posible parálisis respiratoria y posterior paro cardiovascular. Como efectos sistémicos (para compuestos de cianuro y nitrilos en general) produce bloqueo de la respiración celular, afecciones cardiovasculares, dificultad respiratoria, pérdida del conocimiento. Dosis altas de nitroprusiato potásico pueden liberar una cantidad suficiente de cianuro como para producir un cuadro de intoxicación; aun en individuos sanos como resultado del metabolismo de la vitamina B₁₂ (CIMA, Marzo 2009).

Los cianuros más simples ejercen una acción tóxica en los organismos vivos, mediante una reducción o una eliminación del uso del oxígeno. Como resultado de la acción fisiológica, los compuestos de cianuros reducen el consumo de oxígeno y desarrollan una simulación de síntomas de asfixia. La acción es muy rápida y se requiere una diminuta cantidad para ser una dosis letal.

Los efectos a largo plazo para los sobrevivientes del envenenamiento severo por cianuro pueden desarrollar daño en el corazón y daño cerebral (Departamento de Salud y Servicios Humanos, 12 de marzo del 2003).

Se ha determinado la cantidad necesaria de cianuro requerida para algunos animales y peces. Cerca de $(0,50 \text{ a } 2,00) \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de cianuro de sodio podría matar peces en unas pocas horas. Los animales requieren cerca de $4,00 \times 10^{-6} \text{ kg}$ dependiendo del peso corporal y una dosis similar es letal también en humanos. Las aves presentan también una sensibilidad similar. La pequeña vida acuática que sirve de alimento para otros peces y los huevos se verían destruidos con concentraciones entre $(0,10 \text{ a } 1,50) \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ del veneno.

1.2 La industria del recubrimiento de metales

Después de que los metales han sido fabricados de los tamaños y formas solicitados por un determinado cliente, requieren de un acabado final, el cual consiste en la aplicación de un recubrimiento también metálico de forma uniforme con el fin de proteger la pieza de la corrosión o también para modificar sus propiedades, tales como darle mayor dureza, mayor resistencia al impacto, a la fricción, mejoramiento del aspecto, resistencia al ataque de químicos y resistencia al desgaste (Incer, 1983).

El recubrimiento metálico se puede llevar a cabo por medio de dos formas, la inmersión en caliente y la deposición electrolítica. Aunque existen otras formas de recubrimiento, estos dos métodos son los más empleados y los que demandan mayores cantidades de agua.

La inmersión en caliente produce el revestimiento, cuando el metal se adhiere al artículo que se quiere recubrir al ser sumergido en un baño de metal fundido. La capa de aleación se forma porque el material fundido se difunde sobre el metal base y se combina con él. El metal fundido suele ser zinc, estaño, plomo o aluminio (Incer, 1983).

Galvanoplastia se refiere al conjunto de procesos y operaciones cuya finalidad última es la deposición electrolítica de metales sobre las superficies de piezas constituidas por

metales ferrosos y no ferrosos o sus aleaciones, al paso de una corriente a través de una solución acuosa (García, 1995).

En la mayoría de los casos, la materia prima está constituida por acero en hojas. Este acero es limpiado y posteriormente enviado a sellado y perforación, donde se transforma en las formas deseadas (Eldridge, 1942), mientras que los metales fundamentalmente electrodepositados son: cromo, níquel, zinc, cadmio, estaño, cobre, plata y oro (García, 1995).

Es posible hablar de dos etapas, la primera, relacionada con la preparación de las superficies, que tiene por fin eliminar toda presencia física o química sobre la superficie por tratar, que se puede denominar en general “suciedades” y la segunda, que es propiamente la operación de cubrimiento metálico sobre la superficie previamente preparada (García, 1995).

Usualmente el proceso consta de una serie de tinas, donde se limpian, se galvanizan y se lavan las piezas, las que son sumergidas y pasadas de una tina a otra, ya sea individualmente o varias piezas simultáneas. El proceso se puede realizar de forma automatizada, o bien, de forma manual (Eldridge, 1942).

A continuación se presenta una fórmula típica comercial:

Cuadro 1.2. Fórmula comercial para solución de baño de oro

Componente	Cantidad (%)
Cianuro de potasio	1,9
Cianuro de oro-potasio	98,1

Cuadro 1.3. Fórmula comercial para solución de baño de cobre (Eldridge, 1942)

Componente	Cantidad (kg·m⁻³)
Cianuro de cobre	22,5
Cianuro de sodio	34,0
Carbonato de sodio	15,0

Los enjuagues se realizan después de cada operación, de desengrase, decapado y baño electrolítico o inmersión en caliente. Por lo tanto, en estas aguas se encuentran residuos de

los diferentes productos químicos utilizados en dichas operaciones. Los productos químicos que se adhieren a las piezas y soportes son removidos en el enjuague, convirtiéndose en contaminantes en la corriente de desperdicio (García, 1995).

1.2.1 Desechos producto del recubrimiento de metales

Dentro del grupo de residuos industriales, los vertidos líquidos juegan un papel fundamental. Los vertidos de industrias como las de refinadoras y de tratamientos superficiales, abarcan una amplia gama de materiales, siendo los vertidos de estas procedencias similares en el hecho de que poseen diferentes concentraciones de sustancias metálicas, ácidos, álcalis y grasas. Se caracterizan por su toxicidad, contenido orgánico relativamente bajo y grasas (Nemerow, 1977). En la mayoría de las ocasiones, los residuos industriales líquidos representan un riesgo potencial para el medio ambiente, debido a la misma carga contaminante que llevan. Esta situación se ve agudizada en determinadas industrias, como pueden ser las químicas, las metalúrgicas y las papeleras, entre otras, pues las sustancias tóxicas presentes en sus vertidos son difícilmente biodegradables y precisan de un tratamiento intenso (Seoanez, 1998).

Aunque los desechos producidos por la industria del acabado de metales no son de gran volumen comparados con otras industrias, son importantes fuentes de contaminación debido a la naturaleza extremadamente tóxica de sus constituyentes (Incer, 1983). El proceso de fabricación y recubrimiento de varios metales produce importantes aguas residuales. Entre estos se hallan el bronce, el cobre, el oro y las plantas de aluminio, que son semejantes a los hornos de acero, en los que el metal impuro es purificado, tratado y fabricado en un producto final útil (Nemerow, 1977).

El carácter y la capacidad contaminante de los desechos de la industria del acabado de metales varían considerablemente dependiendo de los requerimientos del acabado y del tipo de enjuague empleado. El desecho total de una planta puede ser ácido o alcalino dependiendo del tipo y de la cantidad de baños empleados. Una preponderancia de los baños

con cianuro o alcalinos propiamente resultará en un pH altamente alcalino, mientras que lo contrario puede ser cierto para los baños de cromato (Incer, 1983).

1.2.2 Desechos cianurados producto de la galvanoplastia

Dentro del proceso de recubrimiento de metales existen una amplia gama de desechos nocivos, pero dentro de los que tienen mayor toxicidad y mayores complicaciones tenemos los cianurados, de ahí la importancia de identificar las fuentes que generan este tipo de desechos.

1.2.2.1 Cianuro producto de la inmersión en calor

El proceso de tratamiento térmico para partes metálicas produce un desecho con alto contenido de cianuro de sodio. En ocasiones, durante el proceso de tratamiento una espuma se retira de la superficie fundida. En el enfriamiento esta espuma forma un material sólido, similar a unas cenizas, con alto contenido de cianuro. Cuando las marmitas con el contenido de cianuro se quiebran o se ablandan, se retira del horno y se descarta junto con el cianuro de sodio solidificado que contienen.

El desecho del cianuro de las marmitas y de las cenizas presenta un problema difícil, cuando se deposita en vertederos, lo cual es un método arriesgado para su disposición, ya que el cianuro se vuelve accesible para cualquier persona o animal, además de que también pudiera llegar a corrientes hídricas importantes.

1.2.2.2 Cianuro producto de la electrodeposición

Los desechos cianurados en la electrodeposición son producto de dos fuentes principales, un desecho continuo que contiene pequeñas cantidades de cianuro descargado de los tanques de lavado, de los derramamientos y goteos. Aún cuando las partes se suspendan sobre el baño, permitiendo un escurrido, algunas de las soluciones son acarreadas a los tanques de lavado. Algunas partes retienen mayor cantidad de solución que otras;

consecuentemente la fuerza de los lavados varía considerablemente. Los lavados han sido conocidos por contener un máximo de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de cianuro como cianuro de potasio. El promedio es algo por debajo.

Otra fuente de cianuro es la solución de cianuro deteriorado. Durante la reacción de galvanoplastia, se produce carbonato de sodio. La concentración de este componente eventualmente se construye a partir de donde los baños ya no son utilizados y la solución es descartada. El volumen de este desecho usualmente tiene un promedio por encima de 19 m^3 , y el contenido de cianuro puede ser de $(15 \text{ a } 20) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Afortunadamente, los baños de cianuro se pueden utilizar durante un considerable periodo de tiempo, antes de ser desechado (Eldridge, 1942).

1.3 Legislación vigente

Actualmente en el país existen normas que se encargan de mantener un control en el límite de aguas con cuerpos extraños que pueden ser vertidas directamente a los ríos o cuerpos de agua de todo el sector nacional. Estas normas, leyes y decretos señalan que toda persona, física o jurídica, está obligada a contribuir a la promoción y mantenimiento de las condiciones del medio ambiente natural y de los ambientes artificiales que permitan llenar las necesidades vitales y de salud de la población, por lo tanto, resulta prohibida toda acción, práctica u operación que deteriore el medio ambiente natural o que alterando la composición o características intrínsecas de sus elementos básicos, especialmente el aire, el agua y el suelo, produzcan una disminución de su calidad y estética para algunos de los usos a que están destinados.

Consecuentemente se presume de pleno derecho la contaminación del agua por el simple hecho de agregarle cualquier cosa o elemento extraño, excepto de aquellos que mejoren la calidad del agua, en proporciones científicamente aceptables y con fines específicos en la prevención de enfermedades (Ministerio de Salud, 30 de octubre de 1973) y que todo ente generador deberá dar tratamiento a sus aguas residuales para que se eviten

perjuicios al ambiente, a la salud o al bienestar humano (Ministerio de Ambiente y Energía, 19 de marzo de 2007).

Un ente generador de desechos peligrosos es aquel que genera uno o más desechos de esta índole como resultado de su actividad, o bien, que a su vez trate este tipo de desechos (Ministerio de Ambiente y Energía, 29 de abril de 1998). Es posible, si se desea, contratar los servicios de manejo de estos residuos con empresas o gestores autorizados o bien transferirlos a industrias para su utilización como insumos dentro de sus procesos. La responsabilidad del manejo y disposición final de los residuos especiales y peligrosos corresponde a quien los genera o importa, según dicta la ley, incluyendo el pago por el tratamiento que los mismos requieran; ahora bien, si estos residuos son traspasados a otra empresa, la cual se encargará de su tratamiento, queda bajo la responsabilidad de la misma su manejo y disposición final (Ministerio de Ambiente y Energía, 13 de julio de 2010).

Por otro lado resulta vedado, descargar residuos industriales en el alcantarillado sanitario sin cumplir las instrucciones para hacerlos inocuos, a fin de precaver cualquier daño al sistema de desagüe, o evitar la contaminación de las fuentes o cursos de agua, del suelo y del aire, o cualquier otro riesgo para la salud humana que se derive de la evacuación final inadecuada de los desagües, con lo que ningún establecimiento industrial, podrá funcionar si constituye un elemento de peligro, insalubridad o incomodidad para la vecindad, ya sea por las condiciones de mantenimiento del local en que funciona, por la forma o sistemas que emplea en la realización de sus operaciones, por la forma o sistema que utiliza para eliminar los desechos, residuos o emanaciones resultantes de sus faenas (Ministerio de Salud, 30 de octubre de 1973).

El tratamiento de un producto o desecho es un método, técnica o proceso, designado a cambiar las características físicas, químicas o biológicas de manera que se produzca un desecho no peligroso o menos peligroso para su almacenaje, transporte o disposición final, seguros. El tratamiento incluye la neutralización de los desechos, recuperación de energía o fuentes de materiales de desecho (Ministerio de Ambiente y Energía, 29 de abril de 1998).

Como requisito para construir y operar un sistema de tratamiento de aguas residuales, se debe, primeramente, contar con los permisos de ubicación y de construcción del Ministerio de Salud. No se permitirá la ubicación de sistemas de tratamiento en sitios que supongan un riesgo evidente y demostrado para el personal de operación y mantenimiento, para los ocupantes de las edificaciones propias, o en propiedades aledañas, o para la salud pública y los recursos naturales. Lo que significa que cualquier tipo de sistema de tratamiento para aguas residuales debe contar con las mejores medidas de seguridad posibles. Además, todo sistema de tratamiento debe contar con dispositivos necesarios para que cada uno de sus procesos pueda ponerse fuera de servicio y ser vaciado independientemente. Su diseño deberá permitir la operación del resto del sistema durante las labores de mantenimiento o de reparaciones de emergencia, de modo que se minimice el deterioro de la calidad del efluente y se asegure un rápido retorno a las condiciones normales de operación (Ministerio de Ambiente y Energía, 22 de diciembre de 2003).

Antes de iniciarse cualquier sistema de manejo de los desechos peligrosos, se deben realizar acciones de reducción de los mismos, de manera que se maneje la menor cantidad posible, facilitando su control y vigilancia. Esto favorece tanto al industrial por tener que manejar un volumen menor de desechos, como al ambiente ya que será menor la cantidad de desechos que deberán ser dispuestas en él (Ministerio de Ambiente y Energía, 29 de abril de 1998).

También cabe recalcar que en ningún caso son aceptadas tuberías, válvulas u otros dispositivos que permitan la descarga de lodos o de aguas residuales crudas o parcialmente tratadas, directamente a un cuerpo de agua. El mismo sistema de tratamiento debe contar con algún dispositivo para la medición del caudal de salida y con una caja de registro o algún otro dispositivo que permita la toma de muestras de agua en un punto intermedio entre la última etapa del tratamiento y el cabezal de desfogue, para llevar el control adecuado de la calidad de agua y el éxito del tratamiento elegido para estas (Ministerio de Ambiente y Energía, 22 de diciembre de 2003).

Debido a las características especiales que presentan los desechos peligrosos, se necesita un manejo y vigilancia especial desde su generación, hasta su disposición final. Un adecuado sistema de manejo de desechos debe contener bien denotada la generación, la acumulación y almacenamiento, el transporte, el tratamiento y la disposición final (Ministerio de Ambiente y Energía, 29 de abril de 1998).

Las características que permiten calificar al cianuro como compuesto peligroso son que es un desecho reactivo, bajo condiciones normales, al exponerse en condiciones de pH entre 2 a 12,5 pueden generar gases, vapores o humos tóxicos en cantidades mayores a $2,50 \times 10^{-4}$ kg de HCN por cada kilogramo de residuo. Además de ser un desecho tóxico al ambiente, ya que si se liberan, tienen o pueden tener efectos adversos inmediatos o retardados en el medio, debido a los efectos tóxicos en los sistemas bióticos (Ministerio de Ambiente y Energía, 29 de junio de 1998).

Cuadro 1.4. Límites de cianuro permisibles para los parámetros obligatorios complementarios de aguas residuales vertidas (Ministerio de Ambiente y Energía, 19 de marzo 2007)

Parámetro	Límite máximo ($\times 10^{-3}$ kg·m⁻³)
Cianuro total	1
Cianuro libre	0,1
Cianuro en alcantarillados sanitarios	2
Cianuro libre en el cuerpo receptor, fuera del área de mezcla	0,005
Cianuro disociable en ácido débil	0,5

Los límites establecidos para el vertido de aguas residuales, los establece el Reglamento de Vertido y Reuso de Aguas Residuales (ilustrado en el cuadro 1.4), que nos permite determinar que el límite máximo de cianuro en disolución antes de poder ser mezclado con las aguas de servicio por desechar en el alcantarillado sanitario es de $2,00 \times 10^{-3}$ kg·m⁻³.

Por otro lado, en caso de que el cianuro deba ser dispuesto directamente a un cuerpo receptor como ríos, lagos o mares, se deben seguir otros parámetros de control, ya que estas aguas no reciben tratamiento posterior a la descarga; el máximo de cianuro que pudiese ser vertido directamente a un cuerpo receptor sería de $5,00 \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, para el caso del cianuro DAD y $1,00 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para el cianuro total.

Como medida general, el cuadro 1.5 muestra los niveles de demanda química de oxígeno, sólidos en suspensión y otro tipo de parámetros que deben ser verificados a la hora de realizar cualquier tipo de vertido.

Cuadro 1.5. Límites máximos permisibles para los parámetros universales de análisis obligatorio de aguas residuales vertidas (Ministerio de Ambiente y Energía, 19 de marzo 2007)

Parámetro	Límite máximo en alcantarillados sanitarios	Límite máximo en un cuerpo receptor
DBO _{5,20} (kg·m ⁻³)	0,30	0,05
DQO (kg·m ⁻³)	0,75	0,15
Sólidos suspendidos (kg·m ⁻³)	0,30	0,05
Grasas/aceites (kg·m ⁻³)	0,05	0,03
Potencial hidrógeno (pH)	6 a 9	5 a 9
Temperatura (K)	288 a 313	288 a 313
Sólidos sedimentables (kg·m ⁻³)	0,005	0,001
Sustancias activas al azul de metileno (kg·m ⁻³)	0,005	0,005
Grasas/aceites (kg·m ⁻³)	0,05	0,03

Es necesario, por otro lado, que los generadores de residuos peligrosos identifiquen, clasifiquen y manejen sus residuos, ya que finalmente se debe dejar libres de residuos peligrosos y de contaminación que pueda representar un riesgo a la salud y al ambiente, las instalaciones en las que se hayan generado estos, cuando se cierren o se dejen de realizar en

ellas las actividades generadoras de tales residuos (Ministerio de Ambiente y Energía, 13 de julio de 2010).

Dentro de las condiciones en que se establece el permiso para reúso se dice que en ningún caso se podrán utilizar estas aguas para el consumo humano. Sin embargo, usos como lavado de automóviles, inodoros, combate de incendios, el agrícola en cultivos no alimenticios, recreativo (pesca, canotaje y navegación), paisajístico o construcción, son aceptables para el reúso de este tipo de aguas (Ministerio de Ambiente y Energía, 29 de junio de 1998).

CAPÍTULO II

TRATAMIENTO DE AGUA CON CONTENIDO DE CIANURO

Los métodos que se emplean para tratar el agua dependen, en gran parte, del fin a que se destina el abastecimiento. Es absolutamente necesario eliminar o volver inactivas cualesquiera impurezas, que pueden ser perjudiciales para la seguridad y el bienestar del público.

Por lo general, los métodos que comúnmente se emplean en la práctica para el tratamiento del agua tienen como objetivo principal, eliminar las “impurezas” o sustancias extrañas del agua. Aun cuando se agreguen “productos químicos” al agua, esto se hace con el propósito de eliminar cantidades mucho mayores de materiales que las que se añaden. Hay casos, sin embargo, en que ciertos constituyentes del agua se eliminan sustituyéndolos por otras sustancias; y en ciertos otros casos, las sustancias que se agregan pueden tener como finalidad impartir al agua ciertas características deseables.

Siempre que sea posible es recomendable aislar los desechos que contienen cianuros y tratarlos separadamente de los otros desechos, debido a que los métodos más efectivos de tratamiento para los dos tipos de desecho son diferentes. Además se evita el peligro de una acidificación local de los desechos de cianuro por los desechos ácidos con la consecuente producción del mortal cianuro de hidrógeno. Por lo tanto es recomendable que sean empleadas líneas separadas para transportar los desechos a los puntos de descarga. Los tratamientos de desechos del acabado de metales se diseñan principalmente para alcanzar tres objetivos:

- La remoción de cianuros.
- La remoción de cromo.
- La remoción de otros metales, aceites y grasas.

2.1 Extracción de productos cianurados de la solución y conversión de formas tóxicas a formas no tóxicas

El principal objetivo en una campaña de degradación de cianuro en efluentes industriales es disminuir la concentración de cianuro libre a niveles asimilables para su descarga en efluentes o bien para los seres vivos.

En términos generales (tratamiento por lotes o continuo), en lo que se refiere a detoxificación de soluciones residuales ricas en compuestos cianurados, los métodos existentes se pueden dividir en cuatro categorías:

- a. Degradación natural.
- b. Complejación para formar fases menos tóxicas y susceptibles de precipitar.
- c. Oxidación de fases cianuradas para formar compuestos menos tóxicos.
- d. Adsorción de cianuros.

2.1.1 Degradación natural

Los procesos de degradación natural reducen la toxicidad de los compuestos cianurados a lo largo del tiempo. A pesar de que estos procesos son efectivos, no siempre tienen una cinética tan rápida como para ser considerados en propósitos industriales, con lo que es norma general el trabajo con otros sistemas de detoxificación. Además, los porcentajes de degradación varían según las especies presentes y según los parámetros físico-químicos de la solución, con lo cual la evaluación de la medida en que tendrá lugar una detoxificación natural de un efluente dado (y en unas determinadas condiciones) es algo muy complejo y no suele valer para el control riguroso del efluente (al menos, no exclusivamente).

A continuación se pasan a describir más en detalle los mecanismos más importantes responsables de la degradación natural.

2.1.1.1 Oxidación biológica

Muchas fábricas crean estanques con el agua cianurada de la galvanoplastia. Los estanques normalmente se encuentran cercados y marcados por el tipo de desecho que se tiene. Este método, aunque remueve el peligro de las corrientes, lo convierte en otro tipo de peligro. Los alrededores del estanque podrían verse contaminados por alguna filtración, o bien, niños pudieran llegar a saltar la cerca y tener acceso al agua contaminada.

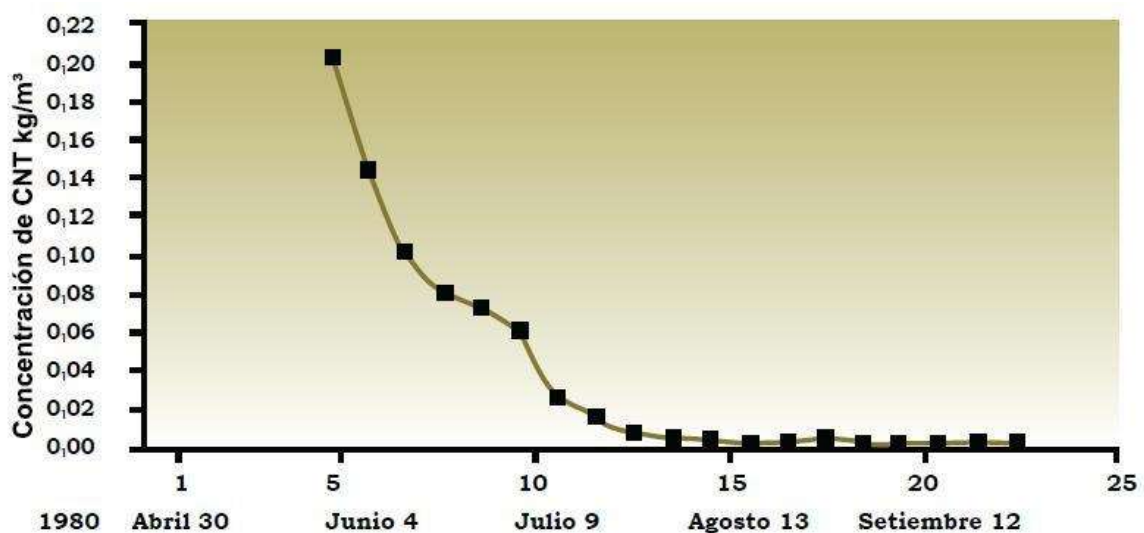


Figura 2.1. Ejemplo de degradación de cianuro en diques de colas someros (Schmidt et al, 1981).

En los depósitos de relaves (desechos tóxicos subproductos de procesos mineros), la gran superficie permite la descomposición del cianuro DAD. La figura 2.1 ilustra una situación típica en la que la mitad del cianuro total (CNT) se degradó naturalmente en menos de tres semanas a partir de la concentración inicial de $0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. El CNT desapareció casi completamente en aproximadamente cien días.

El tiempo requerido para la completa descomposición del cianuro presente en las aguas estancadas aún no se ha podido determinar por completo. Las indudables variables dependen de la concentración inicial de cianuro, temperatura, condiciones del viento y precipitación. Los estanques construidos para usarse en paralelo son más satisfactorios que el uso de un estanque continuo largo. Conforme cada estanque es llenado, el residuo se va pasando al siguiente. El residuo se mantiene en el estanque hasta que las pruebas demuestran que este se encuentra libre de sustancias contaminantes; después el agua limpia puede ser desechada junto con otras aguas libres de impurezas. Las filtraciones y la consecuente contaminación de suelos se pueden prevenir mediante la construcción de un fondo hecho con cemento en cada estanque.

Las velocidades reales de degradación deben determinarse mediante ensayos basados en la especificidad del emplazamiento y empleando condiciones que imiten, tanto como sea posible, los tipos de soluciones y los procesos naturales que probablemente ocurran en ese lugar.

El cianuro contenido en los desechos estancados iría perdiendo gradualmente su potencial de peligrosidad y desaparecer completamente, siempre y cuando no se le agregue contaminante fresco. Esta reducción gradual se debe a varios factores, como la dilución producto del agua de lluvia, filtraciones, y destrucción del cianuro por oxidación, hidrólisis o descomposición.

Las especies de cianuro pueden ser adsorbidas sobre las superficies de los minerales de desecho de carbono orgánico en los suelos del terraplén de un estanque, en un recubrimiento de arcilla o a lo largo de una vía de agua subterránea. En los suelos, las bacterias asimilan el cianuro mediante diversas reacciones aeróbicas y anaeróbicas. En algunos casos, la combinación de estos procesos de degradación natural es suficiente para atenuar las concentraciones de cianuro en el ambiente para satisfacer los requisitos que reglamentan la descarga de soluciones que contienen cianuro.

Las condiciones aeróbicas son mucho más favorables para la degradación del cianuro que los ambientes anaeróbicos, aunque los organismos anaeróbicos pueden ser eficaces para

tratar el cianuro en concentraciones de hasta varios miligramos por litro. Se han creado tantos sistemas activos como sistemas pasivos de tratamiento biológico; estos sistemas remueven el cianuro empleando microorganismos aeróbicos o anaeróbicos.

La solución estéril del molino aurífero se canaliza a través de recipientes para reacciones que contienen bacterias. Las bacterias utilizan el oxígeno del aire para descomponer los compuestos de cianuro en nitratos, bicarbonatos y sulfatos. Este proceso microbiano es capaz de oxidar los complejos de cianuro metálico, los iones metálicos, los iones metálicos de las especies de cianuro DAD y los subproductos intermedios de la oxidación del cianuro.

Las ventajas del proceso de tratamiento biológico son su diseño simple y el control del proceso operativo, los bajos costos de las sustancias químicas y la capacidad para tratar todas las formas del cianuro y sus subproductos. Las posibles limitaciones de los sistemas de tratamiento biológico son su reducido rendimiento con temperaturas frías y con concentraciones muy altas de cianuro.

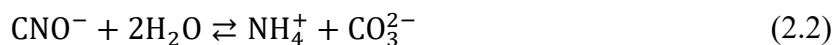
2.1.1.2 Oxidación biológica asistida

La capacidad de ciertas especies de microorganismos (bacterias, algas, etc) para degradar ciertos tipos de compuestos de cianuro y amonio, así como para acumular (por ingestión) metales pesados es conocida desde hace tiempo. El proceso requiere una adaptación gradual de especies de bacterias mutantes a hábitats con altas concentraciones de cianuro libre, tiocianato y metales pesados.

El fundamento de la técnica es la consecución de un elevado radio de conversión metabólica de cianuro a cianato (bio-oxidación) mediante la actividad bacteriana, teniendo en cuenta que tanto el carbono como el nitrógeno son nutrientes:

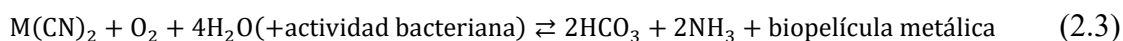


El cianato producido es entonces hidrolizado para producir ión amonio e ión carbonato:



En las condiciones de operación, los nitratos y los nitritos no sufren transformación alguna y no se produce ácido sulfhídrico, pero el ión amonio liberado es considerado como tóxico, con lo que debe ser tratado (generalmente, por nitrificación) antes de la descarga.

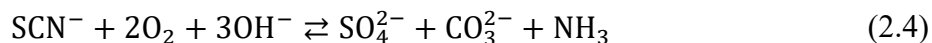
La mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados, y los metales adsorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias mediante el siguiente proceso:



donde M representa un metal divalente (Fe, Zn, Ni, Cu, etc).

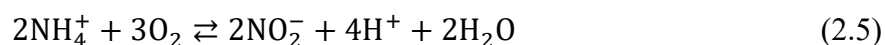
El régimen de degradación de los complejos de cianuro metálicos decrece en el siguiente orden: Zn>Ni>Cu>Fe, aunque incluso los ferricianuros más estables llegan a ser degradados por esta vía.

A su vez, el tiocianato que pueda haber en la solución también se oxidará de forma instantánea según la siguiente expresión:



Es importante hacer notar que la población bacteriana considerada vive, en parte, de la oxidación del cianuro y del tiocianato, pero necesita de algunos otros componentes (nutrientes) para desarrollarse (principalmente P y Na); se hace necesaria entonces la adición al sistema de ácido fosfórico y de carbonato de sodio (o algún compuesto equivalente).

Como el objetivo final es una detoxificación total de la solución, es inevitable el empleo de una segunda etapa para eliminar el ión amonio y el amoníaco producidos. Este proceso, que genera ión nitrito e ión nitrato, se denomina “nitrificación” y se logra mediante la actividad de ciertas bacterias aerobias. Las reacciones más relevantes de la descomposición son:



Algunas de las reacciones anteriormente descritas, son alcanzadas a velocidad adecuada únicamente por vía microbiológica, y no pueden ser reproducidas en las mismas condiciones cinéticas únicamente por procedimientos químicos. Debido a que la oxidación biológica es un método natural, los efluentes tratados por esta vía suelen poseer unas calidades finales más adecuadas para una descarga directa que los detoxificados por algunos métodos activos, como los previamente descritos: la degradación biológica, junto con la absorción de compuestos tóxicos por la biomasa, ha demostrado ser capaz de eliminar el 92 % del cianuro total, más del 99 % del cianuro DAD y más de un 95 % de cobre y otros metales tóxicos.

2.1.1.3 Hidrólisis/destilación

Se basa este método en el hecho de que la presión de vapor del ácido cianhídrico, formado al hidrolizarse el ión cianuro, es muy superior a la del agua (100 000 Pa frente a 34 000 Pa a 299 K) y en que el punto de ebullición del agua es superior al del ácido (373 K frente a 299 K) con lo que la separación del cianuro puede ser promocionada por medio del empleo de elevadas temperaturas y/o bajas presiones. El grado de eliminación del cianuro por medio de la destilación puede ser aumentado mediante agitación de la solución, al aumentar así la superficie útil de la interfase aire/agua. El ácido cianhídrico producido puede

ser recuperado a un sistema de almacenamiento. El tiocianato y los complejos metálicos de cianuro no se ven afectados.

2.1.2 Métodos de complejación

El tratamiento de los compuestos cianurados puede ser llevado a cabo mediante algunos métodos de complejación, tales como la formación de complejos de hierro, la acidificación/volatilización, la adición de metales, la flotación y/o la extracción con solventes.

2.1.2.1 Formación de complejos de hierro o Proceso Noranda

Se lleva a cabo mediante la adición de sulfato de hierro (II) y de cobre al efluente cianurado. Al disociarse el sulfato, se forma, con los grupos OH^- disponibles el correspondiente hidróxido ($\text{Fe}(\text{OH})_3$): el hierro (II) es oxidado a hierro (III) y el ión cúprico es reducido a ión cuproso. Este último se compleja con el cianuro libre disponible y precipita en forma de sal doble de cianuro. La formación de los cianuros cuprosos insolubles agota todo el cianuro libre disponible, lo que desestabiliza a los complejos solubles (DAD) que se pueden disociar en mayor o menor medida (dependiendo de los valores de sus constantes de estabilidad), abriendo una vía a la eliminación final de los grupos cianuro (simples) mediante oxidación (se debe añadir en esta segunda etapa un agente oxidante). En este proceso, la cantidad de cobre requerida depende directamente de la concentración en cianuro residual de la solución; una proporción aproximada de 3:1 es suficiente para una eliminación efectiva del cianuro.

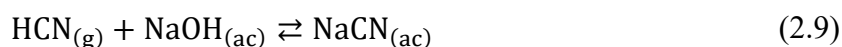


Los complejos de cianuro disociables en ácidos débiles son en estas condiciones (exceso de hierro) parcialmente disociados, siendo el grado de disociación de cada uno de ellos dependiente de las constantes de estabilidad del compuesto en cuestión.

2.1.2.2 Proceso AVR para la recuperación del cianuro

Aunque no es un proceso de detoxificación, si no de regeneración del reactivo, éste método emplea principios que bien podrían ser usados para la eliminación de los complejos de cianuro disueltos en el efluente, y se considera, por consiguiente, oportuna una breve descripción del mismo en este punto.

En el manejo de soluciones cianuradas hay que extremar la precaución para asegurar que en todo momento el pH de la solución esté en el rango alcalino, de forma que el ácido cianhídrico no se escape hacia la atmósfera. El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) es una aplicación directa de este principio. Utilizando ácido sulfúrico se provoca un descenso del pH de la solución, buscando promocionar la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio. Las reacciones que tienen lugar son:



En líneas generales, consiste en la adición de ácido sulfúrico a la solución residual, con lo que consigue la liberación de ácido cianhídrico en estado gaseoso. La corriente gaseosa (aire cargado con ácido cianhídrico) producida en el reactor es conducida entonces a una columna estanca, desde donde es absorbida a una segunda columna, que posee un sistema a contracorriente por donde circula una solución de soda cáustica (NaOH). Así, el cianuro de sodio formado puede ser recirculado al proceso de cianuración, lo que queda reflejado en la economía del mismo. A la solución detoxificada, por otra parte, se le añade cal en forma de caliza para promover la precipitación de los metales pesados que pueda contener la solución. Según pruebas piloto, los valores de cianuro total del efluente pueden ser reducidos por esta vía desde $3,30 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a menores de $2,00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La gran ventaja del proceso es obvia, sobre todo en minas remotas: el reactivo es reciclado, y los costes de operación reducidos. Además, se evita el problema de toxicidad en la solución residual debida a los productos de oxidación del cianuro (cianato, tiocianato y cloroaminas). La mayor limitación del empleo de este proceso es su mayor complejidad, cuando se compara con otras alternativas de detoxificación; además, implica la manipulación en grandes cantidades de la más letal de las especies cianuradas, el ácido cianhídrico. Por otra parte, no se ha podido llegar a demostrar que la calidad de los efluentes una vez tratados es lo suficientemente buena como para una descarga directa.

2.1.2.3 Adición de metales a la solución

Los compuestos cianurados pueden ser transformados en no reactivos mediante la adición de determinados cationes metálicos, al precipitar complejos cianuro-metálicos. Por ejemplo, el proceso Merrill-Crowe (1980), utiliza el zinc para lograr la precipitación del oro de la solución y lograr la formación de un compuesto cianurado más débil ($\text{Zn}(\text{CN})_4^{4-}$) que es, por tanto, más fácilmente tratable. La reacción es:

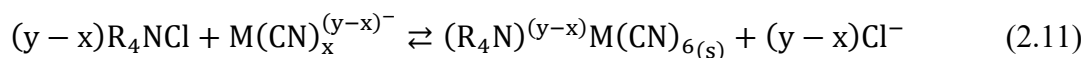


En esencia, un complejo estable cianurado es cambiado por otro similar, pero inestable (esto es, un DAF por DAD), haciendo así la solución más fácilmente detoxificable por otros métodos. A pesar de ser el zinc el metal más efectivo, también se han empleado aluminio y cobre.

Es condición necesaria durante la aplicación de este método el riguroso control del pH del proceso, pues es un factor determinante en la precipitación de los complejos dobles formados. La eliminación del tiocianato solamente se consigue de forma parcial. Así, la complejación es un método que debe ir acompañado de otros para una eliminación satisfactoria de los compuestos cianurados.

2.1.2.4 Flotación

La flotación se comenzó a emplear en el año 1880 con fines de concentración, siendo aplicada poco después para procesos de remediación. En relación a efluentes de procesos de cianuración, la flotación ha sido usada para la separación de complejos metálicos estables (DAD) y de precipitados formados naturalmente o mediante adición de metales. El objetivo es evitar una re-disolución o una disociación de las formas no tóxicas existentes en la solución. El procedimiento común es la precipitación de una sal doble de naturaleza orgánica mediante el empleo de un surfactante heteropolar, generalmente una amina en forma catiónica (R_4NCl), que reacciona con los cianuros DAD presentes de la siguiente forma:



La sal doble que se forma precipita en forma coloidal. Este proceso actúa de forma eficaz en la eliminación de los complejos estables, pero sólo parcialmente para los complejos inestables (DAF). El comportamiento del tiocianato en este proceso es aún desconocido.

2.1.2.5 Extracción mediante solventes

Un solvente de naturaleza orgánica, inmisible en la solución y menos denso que ésta lleva incorporado un agente extractante que ha de tener avidez selectiva por las especies a eliminar, que estarán en solución (en este caso, los compuestos cianurados). La mezcla de la fase orgánica (solvente más extractante) y la solución se realiza por agitación, que ha de cumplirse en un tiempo óptimo. Al cesar la agitación, las dos fases se separan por diferencia de densidades. La fase orgánica, cargada ahora con los compuestos tóxicos, se pasa a una segunda fase acuosa de menor volumen y adecuada composición química que inerte los compuestos tóxicos. Esta tecnología está actualmente en fase de estudio, y por consiguiente aún no ha sido completamente desarrollada.

2.1.3 Oxidación de fases cianuradas para formar compuestos menos tóxicos

A partir del estudio de bibliografía específica, y de fuentes gubernamentales e industrias concluyeron que los métodos de oxidación son las únicas tecnologías capaces de destruir el cianuro libre; el resto de tecnologías, que suelen emplear métodos físicos, químicos o de adsorción (individualmente o en combinación), generan un concentrado residual que necesita tratamiento posterior. Los procesos de oxidación (que producen, como se detalla a continuación, iones cianato, ácido fórmico, amonio y otros compuestos) son catalizados en presencia de radiación ultravioleta (que causa una degradación fotolítica en los complejos de cianuro) o de algunos compuestos como el dióxido de titanio o el óxido de zinc. El fundamento físico-químico es la gran avidez de los oxidantes para captar electrones, produciendo a partir del ión cianuro la forma oxidada y menos tóxica (cianato).

2.1.3.1 Oxidación con peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, un potente oxidante, oxida el cianuro libre y el cianuro DAD y los convierte en amonio y carbonato. Los cianuros de hierro no se oxidan mediante el peróxido, pero precipitan como sólidos insolubles y estables. Algunas veces es necesario añadir sustancias químicas para controlar la concentración de cobre en las soluciones con el fin de cumplir con las normas ambientales. El sistema con peróxido no se adapta bien al tratamiento de lodos debido a los requerimientos irregulares de peróxido de hidrógeno cuando hay sólidos presentes.

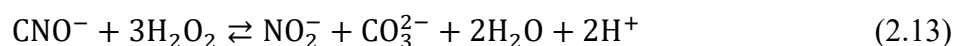
Este método ha sido intensivamente aplicado para la detoxificación de efluentes de procesos de cianuración, sobre todo en las plantas de tratamiento norteamericanas. Tiene una gran ventaja sobre otros procesos alternativos (los que usan cloruros o dióxido de azufre) que es la no introducción de iones nuevos, que complicarían más la interpretación de un sistema ya de por sí complejo. Además, la cinética de la oxidación resulta viable para

industriales (una oxidación efectiva se lleva a cabo en unos pocos minutos) y el reactivo es barato y fácil de manipular y almacenar.

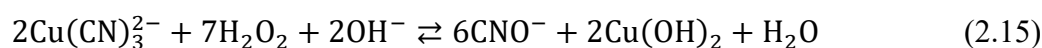
El peróxido de hidrógeno, que tiene un poder oxidante intermedio entre el oxígeno y el ozono, oxida al ión cianuro según la siguiente expresión:



Si existe peróxido en exceso, se pueden formar los iones carbonato y nitrito que, a su vez, puede derivar en nitrato:

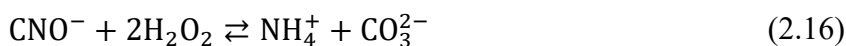


En la solución, en condiciones de pH elevado, los cianuros disociables en ácidos débiles (complejos de Cu, Ni, Zn) son oxidados para producir de nuevo el cianato y el hidróxido metálico correspondiente. Tomando el mismo ejemplo de la reacción anterior, tendremos:



Como es previsible, no ocurre lo mismo con los derivados del cianuro que son disociables únicamente en ácidos fuertes, aunque el cianuro de hierro (II) puede precipitar en forma de sal doble.

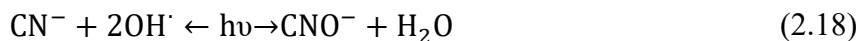
Si avanzamos un paso más en el fundamento de este método, los iones cianato formados por la reacción pueden sufrir una hidrólisis en la solución para dar como productos finales ión amonio e ión carbonato, de la siguiente forma (la reacción sólo ocurre de forma apreciable a temperatura ambiente y a valores de pH por debajo de 7):



Se estima que entre 10 % y 15 % de los iones cianato generados reaccionan de esta forma. Los iones tiocianato que se encuentren en la solución son oxidados en muy poca medida por el peróxido de hidrógeno (contrariamente a lo que ocurre cuando se emplean agentes oxidantes más fuertes) y probablemente sólo una pequeña parte de las especies presentes que contengan tiocianato son oxidantes en las condiciones normales de un proceso de detoxificación por peróxido de hidrógeno. La oxidación del ión cianuro por peróxido de hidrógeno es catalizada por la presencia de cobre y/o formaldehidos en solución.

La eficiencia de este método en la transformación de iones cianuro a formas no tóxicas ha sido demostrada repetidamente: se ha probado que, al aplicar esta oxidación a soluciones que contienen hasta $0,50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de cianuro DAD, esta concentración se reduce por debajo de los $2,00 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ entre (60 a 120) s mediante la adición de entre ($7,50 \times 10^{-2}$ a $1,25 \times 10^{-1}$) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de peróxido de hidrógeno. Con concentraciones mayores del oxidante se pueden alcanzar concentraciones muy bajas en el efluente ($0,10 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), pero el coste empieza a ser prohibitivo. El consumo de reactivo se estima en torno a 3 kg de peróxido de hidrógeno por kilogramo de cianuro. Evidentemente, existen en las soluciones otras sustancias que pueden competir con el cianuro por el peróxido de hidrógeno, incrementando así el consumo de reactivo.

Se ha ensayado, al igual que en el caso de oxidación por ozono, la complementación de esta técnica con fotólisis asistida, siendo capaz el proceso combinado de eliminar cianuro libre, tiocianato, cianuro DAD y cianuro DAF, mediante la generación de un grupo radical hidroxilo carente de carga, que es capaz de oxidar al ión cianuro cualquiera que sea su forma:

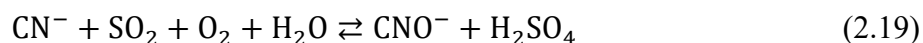


Independientemente de la concentración inicial en cianuro total de la solución, el contenido final puede llegar a ser del 0 % (eliminación total) por esta vía. La cinética del proceso se puede mejorar incrementando la concentración de peróxido de hidrógeno, la intensidad de la radiación ultravioleta y/o la temperatura de la solución.

2.1.3.2 Oxidación por dióxido de azufre y aire

El dióxido de azufre ha sido muy aplicado durante el siglo pasado, en sistemas con diversas variantes, para la oxidación de las especies cianuradas. Cabe hacer mención, por su importancia, al hecho de que una de las variantes de este proceso ha sido patentada en 1980, siendo la más empleada desde entonces: el proceso “INCO”.

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



El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango de 7,5 a 9,5. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno a una fracción de volumen del 2 %, aunque el proceso opera bien hasta valores del 10 %. El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa (por ejemplo, provocando la combustión de azufre puro). Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son el metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) y el sulfito de sodio (Na_2SO_3).

Durante el proceso, los iones tiocianato también son oxidados por una reacción similar, aunque cinéticamente menos favorable (si hubiese especial interés en oxidar el tiocianato, se podría catalizar con níquel, cobre o cobalto):



Al igual que ocurría en el proceso oxidación mediante peróxido de hidrógeno, los iones hierro presentes en la solución permanecen en su forma reducida (Fe^{2+}), siendo entonces susceptibles de ser precipitados como sal de cianuro doble (con exceso de zinc, cobre o níquel).

La oxidación se lleva a cabo en varias etapas: en la primera generalmente se añaden entre (0,03 y 0,09) kg de Cu^{2+} por cada mil kilogramos de solución, pasándose después a la inyección en burbujas de la mezcla SO_2 /aire, que puede (o no) ser complementada con la adición, en una última etapa, de metabisulfito de sodio, agitando la mezcla al aire. Los flujos de mezcla inyectados están en torno a $0,17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ dividido por metro cúbico de solución. En la práctica, de (3 a 4) kg SO_2 (es decir, entre 5 kg y 8 kg de mebisulfito de sodio) se emplean en la oxidación de cada kilogramo de cianuro. Se usa caliza para un control del pH, ya que, según queda reflejado en las reacciones anteriores, en la oxidación se genera ácido sulfúrico y el pH óptimo de operación está en torno a 9. La introducción de este carbonato para el control del pH genera lodos, al provocar la precipitación de yeso y algunos hidróxidos metálicos.

El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de $0,20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ de cianuro total, quedando reducida esta concentración por debajo $1,00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (en ocasiones, hasta $5,00 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Las concentraciones de cobre, zinc, níquel y hierro son reducidas a valores muy bajos (< 2 , < 1 , < 1 y $< 5,00 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ respectivamente). La elevada eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida. El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sólidos disueltos.

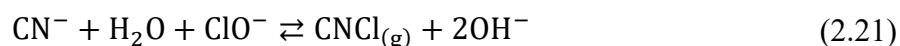
El método puede aplicarse a soluciones o a lodos y la reacción es rápida. Las posibles limitaciones están supeditadas a la obtención de la licencia para utilizar el proceso, al costo

de construcción de una planta procesadora, a la necesidad de realizar ensayos empíricos para optimizar el sistema y a la incapacidad del proceso para oxidar subproductos intermedios de cianuro.

2.1.3.3 Oxidación por hipoclorito o “cloración alcalina”

El cloro fue usado en la destrucción de compuestos cianurados desde los primeros tiempos de la cianuración (finales del siglo XIX) debido a que los compuestos clorados eran entonces fácilmente accesibles en la industria. Este método de oxidación ha sido aplicado con éxito, en sus diferentes variantes, desde aquellos tiempos y ha sido el más comúnmente empleado durante la historia de la cianuración.

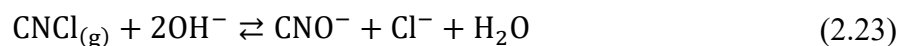
El reactivo usado para producir la oxidación del cianuro libre y del cianuro DAD es el ión hipoclorito (ClO^-). La oxidación se lleva a cabo una vez que este ión se disuelve en la solución (tras la disociación de los compuestos usados como materias primas, generalmente sales hipocloríticas, como los hipocloritos de sodio o calcio). Los complejos estables (DAF) no se ven afectados por la oxidación. La reacción es la siguiente:



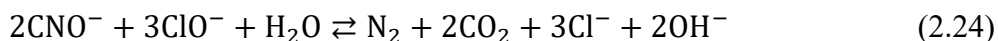
Si el oxidante fuese el cloro molecular, el producto sería el mismo:



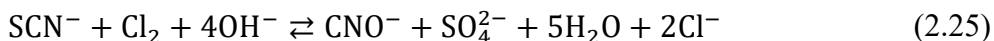
En cualquier caso, a los valores elevados de pH de las soluciones, el cloruro de cianógeno (o gas lacrimógeno) es rápidamente oxidado a cianato, formándose simultáneamente iones cloruro:



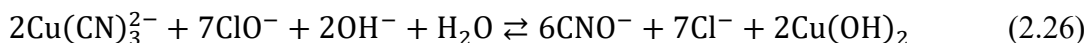
El proceso descrito se lleva a cabo en la práctica en 600 s o 900 s, aunque el equilibrio de la primera reacción se desplaza a la izquierda a medida que el pH sube por encima de 11 unidades. Además, si la concentración de hipoclorito en solución es suficientemente elevada, el proceso de degradación puede continuar tras la formación del cianato, generando nitrógeno molecular y dióxido de carbono según:



Los iones tiocianato presentes son disociados al mismo tiempo por la acción del hipoclorito, lo que puede derivar en la producción de iones cianuro como un compuesto intermedio antes de la formación del cianato. La reacción global para el tiocianato es como sigue:



Además, los compuestos cianurados metálicos más débiles son también oxidados por la acción del ión hipoclorito, produciendo el hidróxido metálico correspondiente. Por continuar con un ejemplo clásico DAD, se muestra la oxidación de uno de los cianuros de cobre (II):



De las expresiones anteriores se deduce que, en lo que respecta a este método, el producto de oxidación de cualquier producto cianurado oxidable mediante el empleo de hipoclorito deriva en la producción de cianato.

Los cianuros disociables en ácidos fuertes son estables en las condiciones de este proceso y, por lo tanto, no se disocian. El hierro (II) puede ser oxidado a hierro (III), dependiendo del valor del potencial de oxidación. En general, mediante la oxidación con hipoclorito no se alcanza una precipitación efectiva para los cianuros de hierro.

Como ocurría en los procesos anteriores, siempre existen en el efluente a tratar otras especies disueltas susceptibles de reaccionar con el agente oxidante, lo que significa un mayor consumo de reactivo y una seria afección a la economía del proceso. En el caso del ión hipoclorito, son fatales por su avidez por este ión los compuestos orgánicos, el tiocianato y los sulfuros. En la práctica, se trabaja en el rango de consumo de entre 8 kg Cl₂ y 24 kg Cl₂ por cada kilogramo de cianuro. El principal hándicap del proceso es su difícil control para lograr valores de descarga, ya que la oxidación eficiente de compuestos tóxicos y la minimización de concentraciones residuales del cloro (tóxico cuando su concentración supera los 1,00×10⁻⁴ kg·m⁻³) son objetivos contrapuestos. Una opción viable, aunque encarece y hace más complejo el proceso, es la descloración del efluente mediante hidrosulfuro de sodio (NaHS).

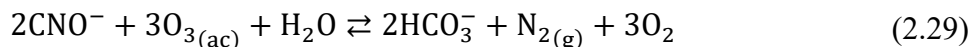
2.1.3.4 Oxidación por ozono

El ozono (O₃) ha sido empleado ocasionalmente como agente oxidante para la detoxificación de efluentes cianurados. Una mezcla de ozono y oxígeno (una fracción de volumen del 3 %) provoca fuertes condiciones oxidantes cuando es inyectada en forma de burbujas en una solución acuosa. Estas condiciones logran disociar los complejos de cianuro (para dar cianuro libre), incluso los más estables, como los de hierro (II) y (III), aunque de una forma más lenta. Al igual que el oxígeno, el ozono reacciona con el ión cianuro para producir cianato; dos mecanismos pueden tener lugar:



La primera reacción, denominada “ozonización simple”, libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro. La segunda, denominada “ozonización catalítica”, es de alta eficiencia oxidante. Continuando con la evolución del

sistema, si existe ozono disponible, oxidará el cianato formado a ión bicarbonato y nitrógeno molecular según la siguiente expresión:

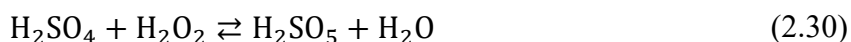


Es necesario tener un riguroso control del pH durante la operación, ya que los grupos OH⁻ pueden descomponer al ozono, siendo la oxidación menos efectiva a valores de este parámetro mayores de 11. Una de las grandes ventajas del sistema es que su elevada capacidad oxidante es suficiente para eliminar los compuestos orgánicos (aceites y fenoles) que aparecen en la solución debido a su aplicación en los sistemas de flotación. Actualmente, el proceso no se emplea en la práctica debido al elevado consumo y alto precio del ozono.

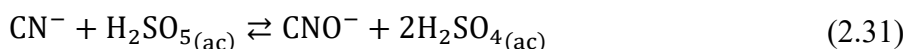
2.1.3.5 Oxidación con ácido peroximonosulfúrico

El peróxido de ácido sulfúrico (H₂SO₅) es conocido como Ácido de Caro pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834-1910) quien fue el primero que lo preparó en 1898.

Cuando son mezclados peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, tiene lugar una reacción altamente exotérmica, que deriva en la formación de un ácido capaz de oxidar al cianuro. Sus propiedades físicas se presentan en el cuadro 2.1 debido a su inestabilidad, el Ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:



Este compuesto se descompone rápidamente en oxígeno y ácido sulfúrico y puede actuar como oxidante de la siguiente forma:



El Ácido de Caro degrada fácilmente los cianuros DAD y los cianuros libres que provienen de las colas de las plantas en los procesos de extracción de la minería del oro

debido a que estos disocian fácilmente a pH 9; este pH resulta porque la adición del Ácido de Caro a las colas disminuye el pH de los valores normales de estos (los cuales varían entre 10.5 y 11.5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración).

Cuadro 2.1. Propiedades físicas del Ácido de Caro

Ácido de Caro	Propiedades físicas
Punto de fusión (K)	243
Punto de ebullición (K)	< 554
Estado físico	Claro, incoloro, aceitoso
Olor	Fuerte
Solubilidad en agua (%)	100
pH	< 1
Densidad (kg·m ⁻³ @298 K)	1700

2.1.4 Métodos de adsorción

Ciertos minerales, el carbón activado y algunas resinas tienen la capacidad de adsorber compuestos de cianuro de una solución. Una vez que el cianuro oportuno ha sido adsorbido, el material adsorbente es separado de la solución y pasado a otro sistema donde el contaminante es desorbido y controlado. El adsorbente suele ser reactivado y reciclado para un uso futuro. Se describirán brevemente los adsorbentes más empleados:

2.1.4.1 Minerales

Suelos, residuos y algunas fases minerales clásicas de yacimientos metálicos han demostrado tener cierto poder de adsorción de complejos cianurados; entre estos últimos podemos citar la ilmenita (FeTiO₃), el hematites (Fe₂O₃) o la bauxita (AlO·OH/Al(OH)₃). Además, algunas familias minerales como los feldespatos, las arcillas y las zeolitas han revelado cierto poder de adsorción del cianuro libre y sus complejos metálicos. Dependiendo

de las características específicas del mineral que se trate, la adsorción del cianuro puede ser llevada a cabo mediante tres mecanismos; intercambio iónico, precipitación y/o interacción eléctrica (fuerzas de Coulomb). Estos procesos de adsorción son responsables de parte de la eliminación de compuestos cianurados en el agua superficial y subterránea, pero de la misma manera provocan un mayor consumo de reactivo en los tanques de lixiviación.

2.1.4.2 Carbón activado

El carbón activado se prepara generalmente a partir de la descomposición termoquímica de materiales carbonosos (hulla, resinas, madera, etc.). La capacidad de adsorción para el carbón suele ser muy buena, debido a que su elevada porosidad es sinónimo de una gran superficie; el gran problema es que este mecanismo es muy poco selectivo y cualquier anión, catión e incluso algún compuesto neutro puede ser adsorbido simultáneamente. Su aplicación en el campo de los complejos cianurados se reduce a efluentes de muy baja concentración.

2.1.4.3 Resinas

Las resinas suelen ser polímeros que contienen en las zonas superficiales gran cantidad de intercambio iónico, siendo su efecto similar al de la extracción con solventes. Pueden ser altamente selectivos, pero su eficacia depende, para lo que respecta a la captación de derivados del cianuro, de la forma en que la solución haya sido generada y tratada. El tiocianato se adsorbe débilmente para las resinas más ensayadas.

2.1.5 Otros métodos

Los métodos que se detallan a continuación son únicamente aplicables a soluciones muy diluidas en compuestos cianurados. De otra forma, una vez tratada la solución, es

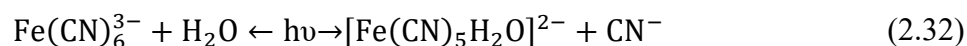
necesario un post-tratamiento antes de su vertido. Por consiguiente, los métodos que se pasan a comentar son comúnmente empleados en procesos de recuperación, reciclado y separación. Para una destrucción eficaz del cianuro y sus complejos, es necesario el empleo de otros métodos. Por su importancia e interés, se pueden citar los siguientes métodos empleados en la remediación de soluciones cianuradas:

2.1.5.1 Degradación fotolítica

También se ha manifestado como un mecanismo de disociación de ciertos compuestos cianurados (especialmente, los cianuros de hierro) y como un importante catalizador de la oxidación de cianuro a cianuro. La fotólisis es un proceso capaz de promover reacciones de oxidación/reducción proporcionando energía a partir de una radiación electromagnética que activa los procesos de transferencia de electrones, haciendo a éstos más aptos para participar en reacciones redox. La fotorreducción ocurre cuando el componente absorbido dona un electrón a otra especie y la fotooxidación tiene lugar cuando el compuesto absorbido es el que acepta un electrón de otra especie donante (que se fotorreduce) para llenar su hueco electrónico.

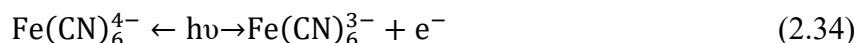
La energía necesaria para activar los electrones (es decir, para que pasen de su estado de reposo a un estado excitado) es aproximadamente la que puede proporcionar la radiación electromagnética que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético. Se estudian actualmente varias técnicas fotolíticas a escala piloto para la eliminación de compuestos de cianuro.

La fotólisis directa no es eficaz para la eliminación del cianuro libre, pero se sabe que destruye algunos cianuros metálicos, tanto débiles como fuertes: en particular, es capaz de disociar los DAF más abundantes, los cianuros de hierro (ferro y ferricianuros). Según el siguiente mecanismo (dos etapas) para el ferricianuro:

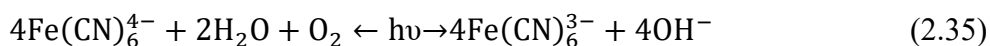




Las dos reacciones anteriores son reversibles; de todas formas, el hidróxido férrico puede reaccionar más tarde con cianuro libre y con ferrihexacianuro para formar los clásicos precipitados de llamativos colores denominados “Azul de Prusia”, “Verde de Prusia” o “Café de Prusia”. Reacciones similares a las anteriores han sido observadas para el más estable de todos los DAF, el cobaltohexacianuro. Anteriormente no se describió la fotólisis (oxidación) del ferrocianuro, ya que ésta se lleva a cabo mediante la formación intermedia del ferricianuro, siguiendo la expresión:



El mismo proceso se puede llevar a cabo en fase acuosa en presencia de oxígeno y conlleva la generación de grupos OH^- , que aumenta el pH de la solución:



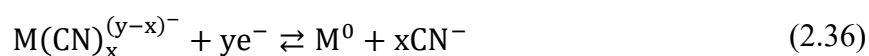
Así, la fotólisis directa es capaz de eliminar de manera indiscutible los complejos metálicos de cianuro, pero puede liberar cianuro libre durante el proceso.

2.1.5.2 Métodos físicos

- **Membranas:** Los compuestos cianurados pueden ser extraídos de la solución acuosa mediante el empleo de membranas, bien sea aplicando una electrodiálisis o por ósmosis inversa. En el primer caso, se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos separados por una membrana permeable a los compuestos de cianuro. La solución a detoxificar se coloca en la parte catódica de la cámara y, al aplicar la diferencia de potencial, debido a su carga eléctrica negativa, el ión cianuro migrará hacia la parte anódica, donde

tiene lugar una oxidación. En la ósmosis inversa, a la solución a tratar se le aplica una presión para obligarla a atravesar una membrana que, en este caso, es impermeable a los compuestos cianurados.

- **Electrólisis:** Los complejos metálicos de cianuro son susceptibles, cualquiera que sea su estabilidad, de ser disociados en el correspondiente metal y el ión cianuro mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en la misma solución, de la siguiente forma:



donde M representa al metal. El tiocianato no sigue este comportamiento. De esta forma, se libera ión cianuro y así la solución pasa a ser más idónea para ser sometida a otras tecnologías de remediación. La electrólisis se sigue investigando como vía detoxificadora de efluentes cianurados, y comienza ser económicamente viable en soluciones muy diluidas.

CAPÍTULO III

SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA DEGRADACIÓN DE CIANUROS

La descripción de los puntos considerados para la selección se da con el fin de crear una herramienta, la cual se pretende, respalde la decisión de elección. Una vez generada dicha herramienta, se liquidan opciones mediante un proceso de descarte, con la intención de reducir la incertidumbre y facilitar la elección del método.

Antes de entrar en detalle con la selección del método cabe hacer una breve reseña de las prácticas mediante las cuales es posible determinar la cantidad de cianuro presente en disolución.

3.1 Métodos de análisis

Primeramente, como medidas y recomendaciones para preservar las muestras, en las que se desea determinar la concentración de cianuro, se tienen:

- Recolectarse un mínimo de $1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de muestra en recipientes de plástico o vidrio.
- Las muestras deben preservarse por adición NaOH hasta que el pH de la muestra sea mayor o igual a 12 en el momento de la colecta.
- Las muestras deben refrigerarse a 277 K hasta el análisis.
- El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de catorce días.
- También deben considerarse las interferencias que pueden causar el ácido sulfhídrico, sulfuros metálicos, etc.

Los análisis de cianuro se realizan comúnmente siguiendo los métodos analíticos aprobados por la ASTM (American Society for Testing and Materials) y por la EPA (US Environmental Protection Agency Test Methods), estos se emplean para validar resultados obtenidos por otros procedimientos y para hacerlos comparables con resultados de otros

estudios anteriores. Ciertas referencias y denominaciones de los métodos normalizados de análisis de las diferentes familias de compuestos cianurados quedan recogidas en el siguiente cuadro:

Cuadro 3.1. Métodos analíticos normalizados y métodos empleados en el análisis de las diferentes especies de compuestos cianurados (Nava, Elorza, Uribe y Pérez, 2007)

Familia a cuantificar	Método normalizado (ASTM)	Denominación del método
Cianuro libre	4500-CN-D	Valoración con AgNO ₃
Cianuro disuelto	4500-CN-E	Método de la Piridina-Ácido barbitúrico
Cianuro DAD	4500-CN-I	Método del Ácido Pírico
Cianuro DAF	4500-CN-C	Cianuro total después de destilación
Cianuro total	4500-CN-C	Cianuro total después de destilación

3.1.1 Verificación de destrucción total in situ

Para verificar in situ y de forma simple la eliminación del cianuro se toma $1,00 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ de solución y se coloca en un tubo de ensayo. Se agregan dos gotas de una solución fresca de FeSO₄ ($5,00 \times 10^{-3} \text{ kg}$ por cada $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$). Se hierve la mezcla por 30 s, se enfría y se agregan dos gotas de una solución de FeCl₃ ($1,00 \times 10^{-3} \text{ kg}$ por cada $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$). Se acidifica (se usa el papel indicador para controlar pH) con HCl $6,00 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Si hay cianuro presente, se forma un precipitado azul intenso y se debe agregar más hipoclorito a la disolución a descartar (Alfaro, 2007).

3.1.2 Metodología para identificación de cianuro ejecutada por laboratorio

El procedimiento de análisis utilizado en el presente estudio para determinar la concentración de cianuro presente en disolución consiste en acidificar la muestra con ácido sulfúrico y destilar el material en presencia de nitrógeno, para aislar el cianuro de las

interferencias potenciales presentes (en general metales con los cuales forma iones complejos, a saber cobre, oro, plata, cadmio y similares), el procedimiento como tal hace que la mayoría del cianuro potencialmente acomplejado pueda recuperarse y ser analizado, el complejo de cobre solo es descompuesto hasta un 80 %.

Posteriormente el cianuro destilado y libre de interferencias se cuantifica mediante la técnica de electrodo selectivo (Coto, 2011).

Cuadro 3.2. Concentraciones de cianuro encontradas según las pruebas de laboratorio (Coto, 2011)

Compuesto	Concentración (kg·m ⁻³)
Cianuro de oro-potasio	1,47×10 ⁻⁴
Complejo cianuro de cobre (I)	2,29
Cianuro de sodio	3,13×10 ⁻¹
Cianuro de potasio	3,00×10 ⁻⁶
Cianuro total en mezcla	2,31

3.2 Pautas para la elección del método de degradación de cianuro

En el capítulo anterior se estudió con detalle una amplia gama de posibles métodos de degradación de cianuros, pero cada uno de los métodos presenta características específicas que deben ser tomadas en cuenta a la hora de realizar una elección. La generación de la herramienta para selección se basa en una serie de aspectos considerados de vital importancia para la toma de una decisión en las empresas de recubrimiento metálico. Se considera que cada uno de estos aspectos cuenta con el mismo peso de importancia a la hora de determinar el más acorde, esto porque todos han sido previamente estudiados y seleccionados de entre muchos otros, considerándose como los de mayor envergadura.

- **Tiempo de degradación:** Se establece como el tiempo de degradación, el tiempo transcurrido a partir del momento de la generación del residuo cianurado, hasta el punto en

el cual se ha eliminado la mayor cantidad de cianuro posible. Como se describió en el capítulo 2 del presente estudio, estos tiempos de reacción varían de forma muy notable entre un método de tratamiento y otro, además de la variación dependiente de la concentración y el tipo de cianuro a tratar.

Como ejemplo se tiene el método de tratamiento por medio del ácido de Caro, con el cual se obtienen resultados aceptables pasados 2400 s. El otro extremo, es el método de la oxidación biológica, esta forma de tratamiento para aguas cianuradas no presenta, aún, un período de degradación determinado, en la actualidad se cree que el tiempo promedio de degradación para el método ronda los cien días.

Para el presente estudio, se considera aceptable un período de degradación que no supere el plazo de tres días para compuestos con concentraciones de cianuro menores a las $3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, debido a la falta de espacio físico en estas plantas.

- **Recursos económicos:** Punto importante para cualquier empresa, una empresa deja de ser rentable si esta no puede lidiar con sus propios desechos. Lo que llamamos recursos económicos dentro del presente estudio, se refiere a todo lo que conlleva un gasto monetario relacionado al proceso de degradación (reactivos, recursos, servicios, mantenimiento, capacitaciones, etc).

La elección del método a utilizar se debe realizar en concordancia total con la realidad de estas empresas, así como de su capacidad adquisitiva. A partir de esto el enfoque debe ser hacia un método efectivo y económicamente factible.

La gama de métodos representa todo tipo de costos, desde métodos sumamente económicos y altamente rentables, hasta métodos extraordinariamente efectivos, pero poco sostenibles para una empresa pequeña. De acuerdo al tipo de industria, la cantidad de cianuro a tratar no se convierte en una situación incómoda, lo cual ayuda a la utilización de un método con costos accesibles para cualquier empresa.

Como ejemplo, la degradación natural de cianuro requiere únicamente de un costo inicial en lo que atañe a la fabricación de la laguna, pero por otro lado, con el proceso de

ozonización el alto costo de los reactivos a utilizar junto al elevado costo inicial del proyecto lo convierten en un método prohibitivo.

- **Espacio físico requerido:** El espacio físico es un gran limitante, en un local comercial o una industria ya construida, se debe trabajar en el espacio establecido, ya que raramente cabe la posibilidad de un reacomodo.

Normalmente los procesos de tratamiento deben ser operados a lo interno de las instalaciones (con la mayor ventilación posible), por el peligro que pudiese generarse con la vida en los alrededores.

Con la manifiesta complicación del espacio físico disponible, el método a seleccionarse debe ser generado a pequeña escala en un proceso por lotes con pequeños volúmenes de cianuro y por ende, menores cantidades de reactivos. Así que las degradaciones por medios naturales resultan inadecuadas para este tipo de compañías.

- **Accesibilidad a insumos:** Entre más complejidad adquiera el proceso menos deseable será, por lo que se toma en consideración que tan accesibles son los diferentes insumos; hablamos de reactivos, equipos, repuestos, sistemas de seguridad y demás necesidades de cada proceso. Se busca la selección de un método acorde a las vicisitudes legales del país, un método que no se vea retrasado por temas ajenos, como lo es la legalidad de ciertas sustancias en el país o la dificultad de conseguir diferentes piezas y de igual forma que ninguno de estos vaya a retrasar el proceso por los tiempos de espera entre su adquisición y puesta en operación. Es necesario pensar en un método con facilidad de operación dentro del país, con el cual se puedan obtener todos los insumos mediante empresas o tiendas localizadas dentro del país.

Ejemplificando este punto podemos mencionar al ozono, que es un excelente oxidante, sin embargo, su adquisición podría llegar a complicarse, por su elevado costo y poca cantidad de puntos para su venta, además del equipo tan complejo que se requiere para la operación. Por otro lado está el Ácido de Caro, el cual no es posible comprarlo, este es tan inestable que debe ser creado en la misma zona de trabajo, por lo que complicaría el sistema

para laborar. Otros reactivos requieren de permisos estatales para su compra, situación que introduciría otro punto a tomar en cuenta.

- **Riesgos:** Este punto adquiere notable importancia, ya que lo primero y lo principal siempre es la salud y el bienestar humano, más aún si se habla del manejo de sustancias tan peligrosas, como lo son los cianuros.

Al hablar de riesgos se hace referencia a la manipulación de los reactivos, los problemas que generaría hacia la integridad humana, cuales son los cuidados a tomar en cuenta: vestimenta, mascarillas, guantes, anteojos, alarmas, extintores, extractores o cualquier otro tipo de protección que sea necesaria.

Es importante, conjuntamente, estudiar la reactividad de los compuestos según el método electo. Todos y cada uno de los métodos requieren precaución, no obstante, algunos requieren de más cuidados que otros, algunas de las reacciones que podrían presentarse en ciertos métodos son más agresivas, o bien, las sustancias generadas a lo largo de estas pueden presentar elevada toxicidad.

La toxicidad es otra condición a considerar, cualquier reactivo utilizado o generado, no debe ser más peligroso que el estado inicial de los cianuros y se debe impedir la generación de sustancias gaseosas.

Las sustancias cloradas, por ejemplo, siempre son sustancias complicadas para su manipulación por su alta toxicidad, al igual que los ácidos y los peróxidos, que pueden generar peligrosas quemaduras.

- **Subproductos:** Como todo lo que entra a un proceso cualquiera debe salir de alguna forma, se debe tener claro conocimiento de los compuestos que sean generados o que puedan generarse a lo largo del método implementado.

Los métodos ideales a tomar en cuenta serían aquellos en los que el producto y los subproductos finales sean sustancias con baja toxicidad amparado en los parámetros de ley, además deben ser compuestos amigables con el ambiente.

Importante es, además, como una gran ganancia dentro de la operación, si los productos o subproductos tuvieran funcionalidad, ya sea como utilidad en el mismo proceso, en otro proceso de la planta, o bien, como una posible venta para sacar provecho de estos.

Algunos métodos presentan productos finales que deben ser tomados en cuenta para su manipulación, por ejemplo, el proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno podría acabar en la formación de ácido nítrico, el cual es utilizado para la creación de bombas, y los procesos con ácido sulfúrico o Ácido de Caro, pueden originar los complicados sulfatos o sulfuros.

- **Vida útil:** La vida útil se refiere a la calidad del proceso en sí, si los métodos seguirían un proceso de efectividad al cabo de varios años, en lo que se refiere a la generación de productos amigables con el ambiente y con la salud humana. Los procesos deben mantener un nivel adecuado de efectividad a lo largo de la vida útil del equipo y los reactivos deben mantenerse lo más frescos posible. Es importante para este punto la realización de pruebas cualitativas del proceso con cierta regularidad, con el fin de detectar fallas a tiempo en el método elegido.

Por ejemplo, si se elige el método de la laguna, que tanto tiempo tardará siendo efectiva, libre de impurezas y sin realizar daños en su entorno, en métodos como las membranas, que tanto tiempo será una opción y se encuentren a disposición de los usuarios dichas membranas, o bien cualquier otro reactivo que se requiera en el método seleccionado. Es importante, por lo demás, pensar en las posibles soluciones de los inconvenientes del método a futuro, como puede ser la solución de un problema de equipo en el método de ozonización.

- **Afinidad al proceso:** Se refiere a la capacidad del método para eliminar cualquier tipo de compuesto cianurado que se pueda encontrar dentro de una empresa galvanoplástica y que permita a estas cumplir con las leyes vigentes.

Por ejemplo, la adsorción por fases minerales es efectivo únicamente para cianuros libres, otros, como la oxidación biológica asistida brindan respuesta positiva al cianuro total, y la gran mayoría funcionan para los cianuros dóciles a los ácidos débiles.

- **Facilidades del método:** Es necesario que los cálculos para escalamiento o para reproducir el proceso no sean del todo complejos, además, el recálculo en caso de que los agentes degradantes no estén funcionando en totalidad y sea necesario agregar más sin que conlleve un gasto de reactivos deben poder realizarse con prontitud. De esto último también resalta la necesidad de poder extraer muestras constantemente durante el proceso de degradación para asegurarse que el cianuro esté siendo degradado realmente.

Todas estas son facilidades variables entre un proceso y otro, no todos los procesos expuestos permiten la toma de muestras o un recálculo sencillo para evitar retrasos en el sistema, de ahí que se toma este como un criterio importante, pero no definitivo para la toma de una decisión con respecto al método de degradación.

3.3 Metodología para la elección de la técnica para degradación de cianuro

El apartado anterior presenta a grandes rasgos diversos criterios que para el caso de este estudio son los puntos críticos que inclinarán la balanza hacia el método más acorde para una industria de recubrimiento de metales con sede en Costa Rica, que de emplearse en forma adecuada generaría buenos réditos a la empresa. Cada uno de estos criterios se considera igual de importante que otro, por lo que el peso que tendrán dentro de la matriz es el mismo en cada condición.

El cuadro 3.3 presenta la valoración de cada método con respecto a las pautas consideradas para una adecuada selección, expuestas en la Sección anterior; mientras el cuadro 3.4 presenta la clasificación de dichos sistemas de degradación en orden descendente.

Cuadro 3.3. Criterios de selección para métodos de degradación de cianuro

Método	Criterio	Tiempo de degradación	Recursos económicos	Espacio físico	Accesibilidad de insumos	Riesgo	Sub productos	Vida útil	Afinidad a proceso	Facilidades del método
Oxidación biológica		1	5	1	5	3	5	3	3	4
Oxidación biológica asistida		2	5	1	5	3	5	3	3	4
Hidrólisis/Destilación		2	3	3	3	3	3	4	3	3
Formación de complejos de hierro		3	3	4	3	4	2	3	3	4
Proceso AVR		0	2	3	2	4	5	4	3	3
Adición de metales		3	2	4	3	3	2	3	2	3
Flotación		3	3	4	3	3	3	2	3	2
Extracción mediante solventes		2	3	3	4	3	2	2	2	2
Oxidación con peróxido de hidrógeno		4	4	4	4	3	4	5	4	4
Oxidación por dióxido de azufre y aire		4	3	4	3	1	4	3	3	3
Oxidación por hipoclorito		3	4	4	4	4	4	5	4	4
Oxidación por ozono		5	1	3	2	3	4	2	3	2
Oxidación con Ácido de Caro		5	4	3	3	1	4	1	4	1
Adsorción por minerales		3	4	4	4	4	4	2	1	2
Adsorción por carbón activado		3	4	4	4	4	4	3	1	2
Adsorción por resinas		3	3	4	3	4	4	2	1	2
Degradación fotolítica		2	2	3	3	3	4	2	2	2
Membranas		2	2	4	3	4	4	2	2	2
Electrólisis		2	2	4	3	4	3	3	2	2
Dilución		0	5	4	4	3	1	5	0	4

Nota: 5 Excelente; 4 Muy bueno; 3 Bueno; 2 Malo; 1 Muy malo; 0 Nulo.

Cuadro 3.4. Clasificación de métodos según promedio por criterios de selección

Clasificación	Valoración promedio	Método de tratamiento
1	4,00	Oxidación con peróxido de hidrógeno
2	4,00	Oxidación por hipoclorito
3	3,44	Oxidación biológica asistida
4	3,33	Oxidación biológica
5	3,22	Formación de complejos de hierro
6	3,22	Adsorción por carbón activado
7	3,11	Oxidación por dióxido de azufre y aire
8	3,11	Adsorción por minerales
9	3,00	Hidrólisis/Destilación
10	2,89	Proceso AVR
11	2,89	Flotación
12	2,89	Oxidación con Ácido de Caro
13	2,89	Adsorción por resinas
14	2,89	Dilución
15	2,78	Adición de metales
16	2,78	Oxidación por ozono
17	2,78	Membranas
18	2,78	Electrólisis
19	2,56	Extracción mediante solventes
20	2,56	Degradación fotolítica

Gracias a los criterios se llega a la conclusión primaria de incluir el método de cloración alcalina, mediante la utilización del hipoclorito de sodio, principalmente por ser un compuesto muy asequible; sin embargo, los tiempos de reacción teóricos para dicho método no resultan del todo satisfactorios, de igual manera, en lo que respecta al tema de la cantidad de reactivo por utilizar, las cantidades resultan muy por encima de lo esperado, según los cálculos realizados.

A partir de esta complicación brota la posibilidad de utilizar la otra alternativa, oxidación mediante peróxido de hidrógeno, el cual representa un mayor riesgo en su manejo; empero, es un excelente oxidante y los resultados, en cuanto a tiempos de reacción, cantidad de reactivos por utilizar y presencia final de cianuros, son sumamente satisfactorios, pero, por otro lado, tiende al aumento del factor riesgo.

De ahí nace la opción de realizar pruebas en que se aplique una diversidad de sistemas de degradación, oxidación alcalina mediante el uso de hipoclorito de sodio y oxidación por medio de peróxido de hidrógeno, métodos escogidos a raíz de la evaluación realizada.

3.4 Sistema de trabajo

Una vez creada una herramienta que dé razón a la selección del método de degradación más acorde a las necesidades de la empresa de galvanoplastia, se procede al estudio del comportamiento práctico de estos.

Para las pruebas realizadas se visitó una empresa de recubrimiento de metales y se tomaron muestras en forma aleatoria a lo largo de diferentes tiempos del proceso cuando las líneas se encontraban en funcionamiento, para experimentar la degradación utilizando “cianuro fresco”, y también muestras de desechos cianurados generados previamente.

3.4.1 Degradación mediante hipoclorito de sodio

Estas pruebas se realizaron extrayendo cinco muestras de cianuro de cobre y sodio (con una concentración aproximada de $2,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de $2,00\times 10^{-4} \text{ m}^3$ cada una, cinco muestras de cianuro de oro-potasio (con una concentración aproximada de $0,15\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de $1,00\times 10^{-4} \text{ m}^3$ cada una y cinco muestras de una mezcla que contaba con $1\times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de cobre y sodio y $1,00\times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de oro-potasio (con una concentración aproximada en mezcla de $5,10\times 10^{-1} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Para determinar la cantidad de agente oxidante a adicionar en las pruebas se recurre a la estequiometría de la reacción, a la concentración de cianuro que se esperaba encontrar en cada una de las muestras y a lo que se indica en la teoría y estudios previos del tema, así, a partir de esta información se procede

a demostrar con que valores se obtienen los mejores resultados de degradación con el menor gasto de reactivo y tiempo. Como indica Alfaro (2007), es posible identificar si existe presencia de cianuro en la disolución mediante la adición de diez gotas de sulfato de hierro (II) heptahidratado grado ACS, diez gotas de cloruro de hierro (III) al 97 % y diez gotas de ácido clorhídrico $6000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (con cuidado, ya que mantiene pH ácido, pH 5,78) para generar el precipitado.



Figura 3.1. Pruebas para tratamiento de cianuro de cobre y sodio, mediante hipoclorito de sodio.

La primera muestra de cobre y sodio el cianuro presente no llegó a degradarse en su totalidad (figura 3.1) después de agregársele $2,70 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ de NaOCl, la prueba genera una precipitación de color azul intenso (figura 3.2, izquierda) al existir presencia de cianuro en disolución, por lo tanto este primer resultado es negativo. También se le brindó oportunidad de degradación a esta primera corrida mediante el factor tiempo, esperando que degradara transcurrido algún periodo de tiempo, pero esto no sucedió al cabo de una espera mayor a los 86 400 s, por lo que se descartó completamente la posibilidad de un resultado positivo ante esta corrida.

Con la segunda corrida se realizó el mismo proceso, realizando una única variación en la cantidad de hipoclorito utilizado, para este caso se utilizaron $5,40 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ de reactivo

oxidante, resultando en una prueba negativa nuevamente, sin presentar el mismo azul intenso de la primera prueba, pero con una ligera tonalidad celeste, lo que demuestra la presencia de trazas de cianuro, como se aprecia en la figura 3.3. Al llegar a la tercera corrida se encontró el primer resultado positivo, al adicionar $8,00 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ de hipoclorito, en un periodo de tiempo un poco mayor a los 1320 s. Posteriormente las siguientes dos corridas mostraron, de igual manera, resultados positivos, disminuyendo el tiempo de reacción al aumentar la cantidad de reactivo. La coloración intensa que se presenta en la figura 3.3 a partir de la tercera corrida es indicación de un exceso de reactivos para la identificación de cianuro. Los resultados obtenidos a partir de estas pruebas se presentan en el cuadro 3.5.



Figura 3.2. Pruebas cualitativas para demostrar presencia de cianuro en disolución. A la izquierda, prueba negativa, demostrando presencia de cianuro, a la derecha, prueba positiva, eliminación del cianuro en disolución.

Cuadro 3.5. Resultados obtenidos a partir de las pruebas para degradación, con 200 ml de cianuro de cobre y sodio, mediante hipoclorito de sodio

Muestra	Volumen NaOCl ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso NaOCl (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	2,70	3,29	-
2	5,40	6,59	-
3	8,00	9,76	1326
4	10,7	13,05	995
5	13,4	16,35	742



Figura 3.3. Determinación de cianuro de cobre y sodio presente, post tratamiento con hipoclorito de sodio.

Cuadro 3.6. Resultados obtenidos para las pruebas de 100 ml cianuro de oro-potasio y cianuro de potasio con NaOCl

Muestra	Volumen NaOCl ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso NaOCl (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	0,05	0,06	Imperceptible
2	0,10	0,12	Imperceptible
3	0,15	0,18	Imperceptible
4	0,20	0,24	Imperceptible
5	0,25	0,31	Imperceptible

En el caso de las corridas para la degradación de cianuro de oro potasio (figura 3.4), todos los resultados presentados fueron positivos (cuadro 3.6), debido a la baja concentración de cianuro presente en las muestras, al agregar la primera gota fue degradado por completo el cianuro presente, como es apreciable en la figura 3.5.

Por otro lado se encuentra la mezcla de cianuros (cianuro de cobre y sodio, cianuro de oro-potasio y cianuro de potasio, tratados conjuntamente, figura 3.6), los resultados que se presentaron fueron también positivos, debido en mayor parte a que la mezcla se realizó en una proporción 50:50, paso que diluyó en gran medida el cianuro presente (de aproximadamente $2,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $5,1 \times 10^{-1} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y facilitó la degradación de este en un

periodo de aproximadamente 600 s utilizando $5,4 \times 10^{-6}$ m³ de hipoclorito para la primera corrida, como se observa en la figura 3.7. Dichos resultados se encuentran en el cuadro 3.7.

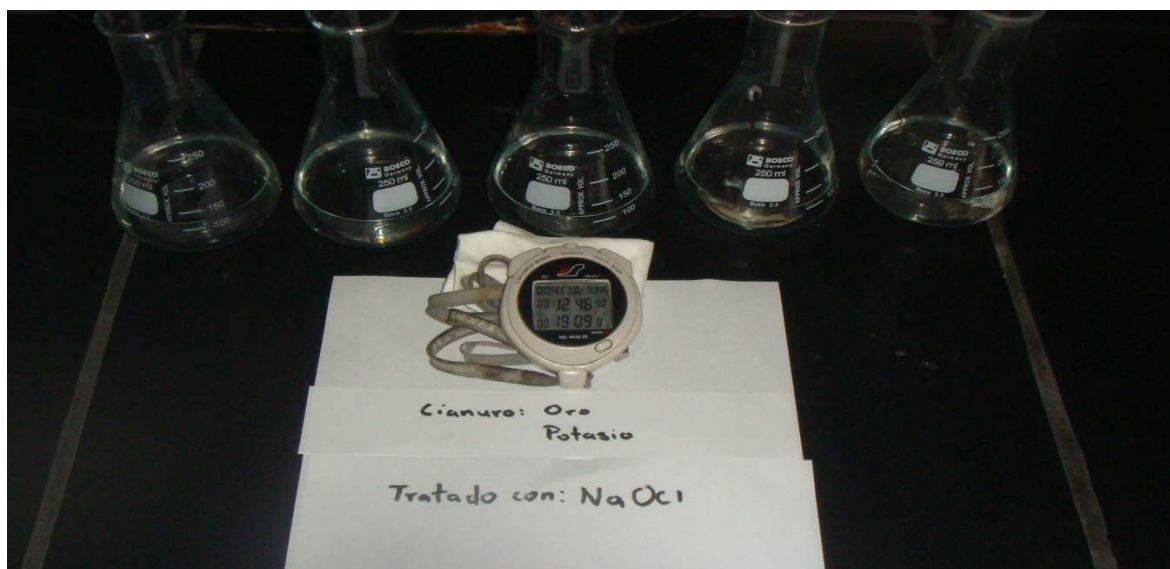


Figura 3.4. Degradación de cianuro de oro-potasio, utilizando hipoclorito de sodio.



Figura 3.5. Resultados visuales para las pruebas positivas de degradación de cianuro de oro-potasio, mediante hipoclorito de sodio.

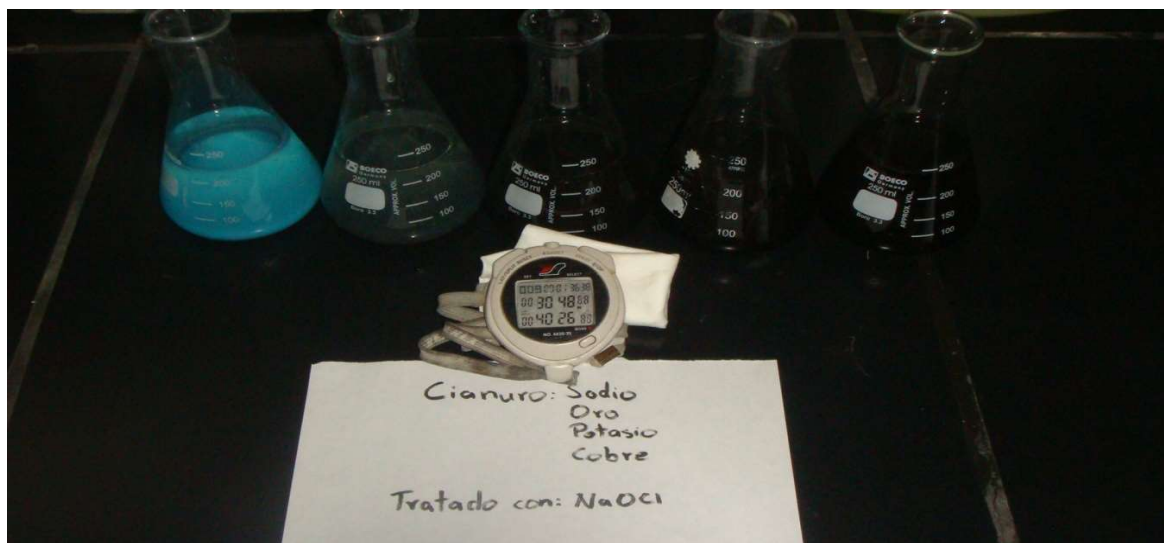


Figura 3.6. Mezcla de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuros 50:50, tratada con hipoclorito de sodio.

Cuadro 3.7. Tratamiento para una muestra de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de $\text{KAu}(\text{CN})_2:\text{KCN}/[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-:\text{NaCN}$ con NaOCl

Muestra	Volumen NaOCl ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso NaOCl (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	5,40	6,59	622
2	10,7	13,05	346
3	16,1	19,64	268
4	21,4	26,11	136
5	26,8	32,70	48



Figura 3.7. Resultados de las pruebas para la mezcla de cianuros.

3.4.2 Degradación mediante peróxido de hidrógeno

Para el caso de las pruebas con el peróxido de hidrógeno se siguió el mismo procedimiento que con el hipoclorito de sodio, se tomaron cinco muestras de cianuro de cobre y sodio de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ cada una, cinco muestras de cianuro de oro-potasio de $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ cada una y cinco muestras de una mezcla que contaba con $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de cobre y sodio y $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de oro-potasio. La cantidad de agente oxidante se definió mediante la estequiometría de la reacción, concentración de cianuro en las muestras y a lo que se indica en la teoría y estudios previos del tema, de esta forma se buscan las mejores respuestas en cuanto al menor gasto de reactivo y tiempo con el que se degradaría completamente el cianuro. De igual forma que se hizo con el hipoclorito de sodio se recurrió a las pruebas con sulfato de hierro (II), cloruro de hierro (III) y ácido clorhídrico para determinar presencia de cianuro.

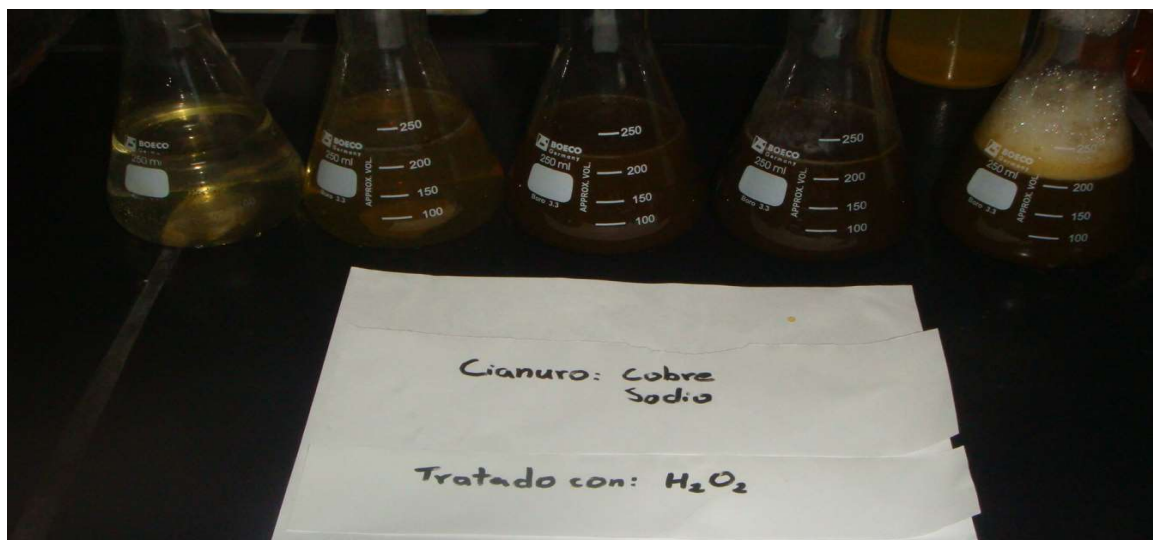


Figura 3.8. Tratamiento de cianuro de cobre y sodio, mediante peróxido de hidrógeno.

La figura 3.8 presenta el comportamiento de las muestras de cianuro de cobre y sodio, por otra parte la figura 3.9 expone las pruebas de cianuro de oro-potasio y potasio, así como la figura 3.10 la mezcla de cianuros.

Para la primera prueba con el cianuro de cobre y sodio se obtuvieron resultados negativos en las tres primeras corridas, a pesar de eso, al llegar a la cuarta corrida se comenzaron a presentar los resultados positivos, como se aprecia en la figura 3.11, estos datos se tabulan en el cuadro 3.8. Con respecto a las siguientes dos pruebas los resultados fueron positivos (figura 3.12 y figura 3.13), al igual que sucedió con el hipoclorito, pero con la diferencia de que en la primera corrida para el tratamiento de la mezcla de cianuros (figura 3.13), el método requirió de un tiempo de 7200 s para eliminar el cianuro presente con $1,80 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ de peróxido utilizado. Información que se extrae del cuadro 3.9 para las pruebas de cianuro de oro-potasio con cianuro de potasio y el cuadro 3.10 para la mezcla de cianuros.

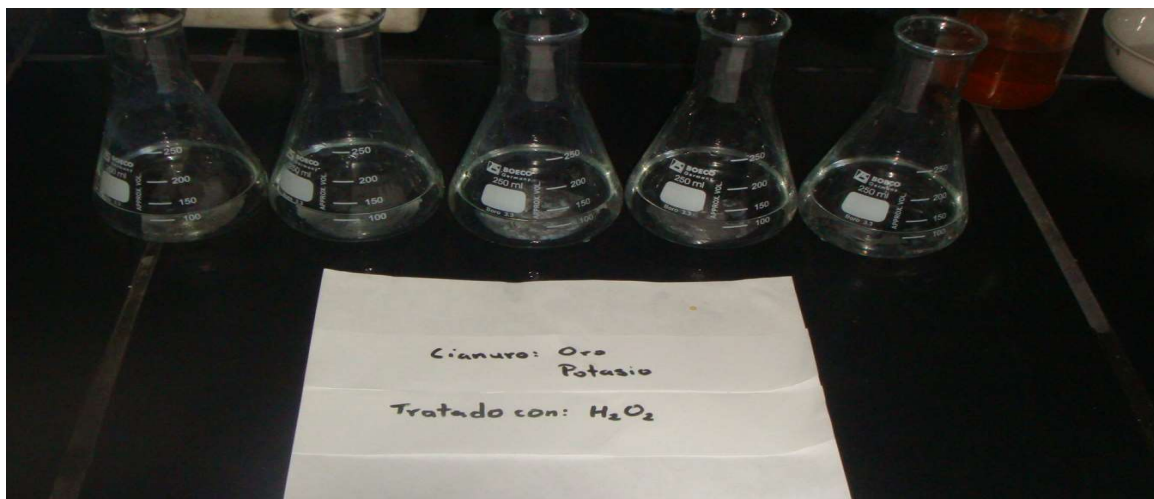


Figura 3.9. Cianuro de oro potasio tratado con peróxido de hidrógeno.

Cuadro 3.8. Tratamiento para muestras de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 [\text{Cu}(\text{CN})_2] : \text{NaCN}$ con H_2O_2

Muestra	Volumen H_2O_2 ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso H_2O_2 (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	0,90	1,31	-
2	1,80	2,63	-
3	2,80	4,09	-
4	3,70	5,40	385
5	4,60	6,72	350



Figura 3.10. Mezcla de cianuros tratada con peróxido de hidrógeno.

Cuadro 3.9. Muestra de $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ KAu(CN)}_2\text{:KCN}$ tratada con H_2O_2

Muestra	Volumen H_2O_2 ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso H_2O_2 (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	0,05	0,07	Imperceptible
2	0,10	0,15	Imperceptible
3	0,15	0,22	Imperceptible
4	0,20	0,29	Imperceptible
5	0,25	0,37	Imperceptible



Figura 3.11. Pruebas para determinación de presencia de cianuro cobre y sodio.



Figura 3.12. Resultados positivos ante presencia de cianuro de oro potasio.



Figura 3.13. Resultados para muestra de mezcla de cianuros.

Cuadro 3.10. Tratamiento de $\text{KAu}(\text{CN})_2:\text{KCN}$ / $[\text{Cu}(\text{CN})_2]:\text{NaCN}$ en muestra de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ con H_2O_2

Muestra	Volumen H_2O_2 ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso H_2O_2 (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	1,80	2,63	7382
2	3,70	5,40	63
3	5,60	8,18	57
4	7,40	10,80	36
5	9,30	13,58	30

3.4.3 Degradación mediante hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno

Al obtener resultados algo positivos, pero poco satisfactorios por los tiempos de degradación y las cantidades de reactivos administrados en ambos métodos, se consideró la posibilidad de realizar un proceso de tratamiento utilizando las dos opciones de degradación estudiadas, en una misma causa de eliminación para los residuos cianurados, aprovechando las características que representan cada uno de los oxidantes. La finalidad de realizar esta prueba utilizando una mezcla de reactivos se da con el objetivo de mejorar la eficiencia del tratamiento de degradación, eliminando en gran medida el cianuro presente y generando una reducción cuantiosa en la cantidad de reactivos a utilizar, afectando favorablemente los posibles riesgos de trabajar con uno u otro reactivo.

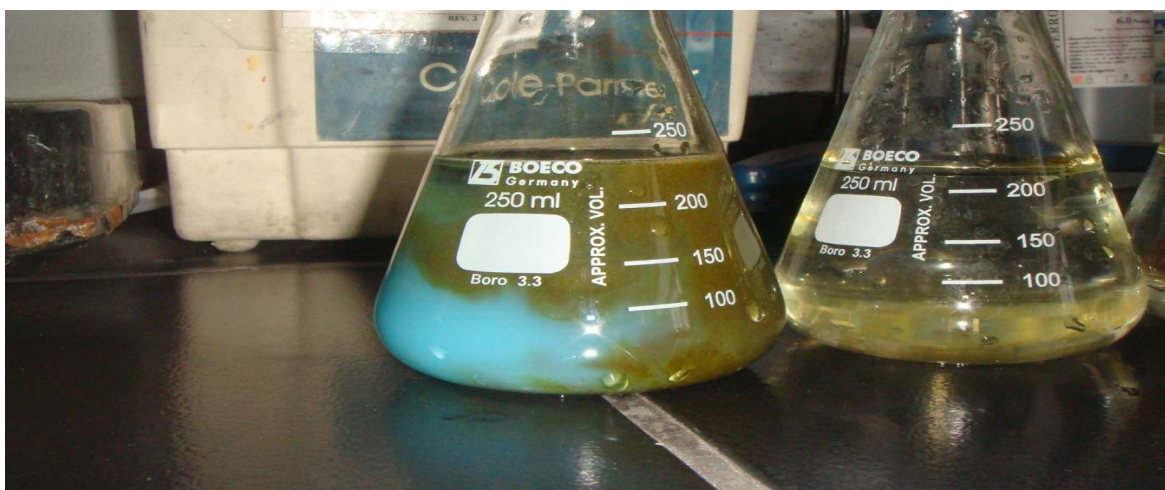
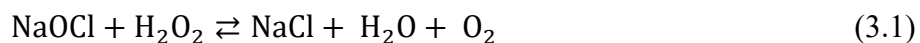


Figura 3.14. Pruebas de degradación de la mezcla de cianuros mediante adición de NaOCl y posterior adición H₂O₂.

El proceso de trabajo para este caso se llevó a cabo mediante varios pasos, primeramente, se siguió la técnica utilizada para el análisis individual de cada método, tomando muestras de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de cobre y sodio, $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de oro-potasio y potasio, y la mezcla de $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de cobre y sodio más $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de oro-potasio y potasio. La cantidad de reactivos oxidantes a

adicionar se definió como la misma de las pruebas individuales con el fin de contar con un punto de comparación en los resultados.

Las respuestas arrojadas por dichas pruebas fueron, muy superiores a las pruebas anteriores, obteniéndose resultados positivos en reducidos periodos de tiempo, para todos los casos. Sin embargo, surge el inconveniente de que la reacción se da de forma violenta al agregar ambos reactivos en forma simultánea, ya que no sólo reaccionan para degradar el sistema, sino que también existe una interacción entre sí, generando la formación de oxígeno y cloruro de sodio como se muestra a continuación.



Ante tal eventualidad, se decidió cambiar los pasos en la metodología planteada, dichos cambios consisten en la variación de los tiempos con que se adicionan los reactivos, agregando primero uno y posteriormente el otro. Inicialmente, para la muestra de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 50:50 de cianuros, se ensayó con adición de hipoclorito y posterior adición de peróxido, como se aprecia en la figura 3.14, con un tiempo entre adiciones de aproximadamente 5 segundos; seguidamente, el proceso se repitió invirtiendo las añadiduras, primero el peróxido y posteriormente el hipoclorito, figura 3.15.



Figura 3.15. Adición de peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio al cianuro de cobre y sodio con cianuro de oro potasio.

Los resultados obtenidos a partir de este último análisis demostraron, que la mejor opción es colocar inicialmente el hipoclorito y seguidamente el peróxido, aunque en ambos casos las respuestas fueron positivas, se optó por este sistema debido a que las reacciones fueron más manejables y las velocidades de reacción muy favorables, además de ser la opción que permite el uso de la menor cantidad de agentes oxidantes para llegar el punto deseado.

Este último análisis se repitió para el caso del cianuro de cobre y sodio, más no para el de cianuro de oro-potasio y potasio de forma individual, ya que al presentar una concentración tan baja de cianuro ($1,47 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) se considera intrascendente para el estudio, de aquí se realiza la suposición de que si el proceso degrada el cianuro presente en las dos pruebas con mayor contenido de cianuro, también este será degradado.

Cuadro 3.11. Tratamiento de $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-:\text{NaCN}$ en una muestra de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ con mezcla $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NaOCl}$

Muestra	Volumen H_2O_2 ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso H_2O_2 (kg)	Volumen NaOCl ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso NaOCl (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	0,90	1,31	2,70	3,29	31
2	1,80	2,63	5,40	6,59	28
3	2,80	4,09	8,00	9,76	21
4	3,70	5,40	10,7	13,05	12
5	4,60	6,72	13,4	16,35	6

Cuadro 3.12. Tratamiento de $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de $\text{KAu}(\text{CN})_2:\text{KCN}/[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-:\text{NaCN}$ (proporción 50:50) con mezcla $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NaOCl}$

Muestra	Volumen H_2O_2 ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso H_2O_2 (kg)	Volumen NaOCl ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Peso NaOCl (kg)	Tiempo de degradación (s)
1	1,80	2,63	5,40	6,59	37
2	3,70	5,40	10,7	13,05	28
3	5,60	8,18	16,1	19,64	10
4	7,40	10,80	21,4	26,11	4
5	9,30	13,58	26,8	32,70	2

Los resultados se exponen en el cuadro 3.11 y en el cuadro 3.12. Como es posible apreciar en ambos cuadros, los tiempos de degradación son sumamente bajos, y más

importante aún es que la eliminación del cianuro se da casi por completo, presentando concentraciones por debajo de las $1,50 \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en todos los casos, los volúmenes reportados fueron calculados mediante la estequiometría que se presenta en las diversas reacciones.

3.4.4 Resultados obtenidos

Las concentraciones de cianuro resultantes de las pruebas de degradación se enviaron a análisis, y arrojaron los resultados que se aprecian en el cuadro 3.13. El resultado demuestra la efectividad de tratar los residuos cianurados con ambos reactivos, permitiendo que la concentración de cianuro presente esté por debajo de los $1,50 \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En este punto cabe recalcar que únicamente se analizó la prueba en la que se colocaba primero el hipoclorito de sodio y posteriormente el peróxido de hidrógeno, a razón de que la determinación in situ brindó respuesta positiva, lo que se denota como suficiente para descartar las otras dos opciones. Como se ha mencionado anteriormente, al colocar los dos agentes oxidantes al mismo tiempo la reacción es difícil de manejar, y por otro lado, al agregar primero el peróxido de hidrógeno y después el hipoclorito de sodio la degradación es poco efectiva porque el peróxido de hidrógeno reacciona con el hipoclorito antes de degradar los cianuros, generando una reacción agresiva.

Cuadro 3.13. Concentración de cianuro después de su tratamiento

Método	Volumen reactivo ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Concentración cianuro ($\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Porcentaje CN^- eliminado (%)
Sin tratamiento	0	2310	0
NaOCl	26,8	2,60	99,89
H ₂ O ₂	9,30	372	83,90
NaOCl+H ₂ O ₂	13,4+4,60	>0,15	<99,99

El análisis muestra de igual forma, el resultado del tratamiento con cada uno de los métodos de manera individual, donde es posible apreciar lo bien que actúa el hipoclorito de sodio y no tanto así el peróxido de hidrógeno, aunque, a juzgar por las cantidades de reactivo,

el peróxido desempeña la función pretendida, sin embargo, cabe la necesidad de aumentar el volumen a utilizar si se desea únicamente este método de oxidación. Las muestras tomadas para este análisis de concentración de cianuro fueron las que utilizaban la mayor cantidad de reactivo, por ejemplo, para el caso del hipoclorito de sodio, el mayor volumen de oxidante utilizado fue $2,68 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, a consideración de que resultaría en la prueba más demostrativa del alcance. El cianuro tratado para el análisis en este caso es la mezcla de cianuro de cobre y sodio con cianuro de oro potasio, puesto que la concentración de cianuro es mayor en este.

Cuadro 3.14. Pruebas para medir volumen de reactivo necesario para eliminar cianuro en $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de muestras

Cianuro	Volumen muestra ($\times 10^{-4} \text{ m}^3$)	H_2O_2 ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	NaOCl ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOCl}$ ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)
[Cu(CN) ₂]/NaCN (enjuague)	1,00	0,30	5,00	0,20+0,30
[Cu(CN) ₂]/NaCN:KAuCN/KCN (50:50)	1,00	0,27	3,00	0,05+0,20

Cuadro 3.15. Resultados de los parámetros universales de análisis obligatorio de aguas residuales vertidas

Tratamiento Parámetro	Sin tratamiento	H_2O_2	NaOCl	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOCl}$	Legislación
Cianuro total destilable ($\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	510	1,70	>0,15	>0,15	2,00
Demanda Química de oxígeno, DQO ($\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	480	310	380	370	750
Demanda Bioquímica de oxígeno, DBO ($\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	16	8	8	9	300
Sólidos suspendidos, SST ($\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	20	340	420	490	300

Los volúmenes de reactivos utilizados para las pruebas descritas en la sección anterior fueron calculados según la estequiometría de las reacciones, sin embargo, a pesar de que los datos obtenidos presentan una finalidad sumamente constructiva, no representan con exactitud los volúmenes requeridos para una degradación satisfactoria. Por lo que se decidió

llevar a cabo otra prueba para respaldar los datos obtenidos, la prueba consiste en agregar el volumen exacto de reactivo, mediante adición con bureta, a las muestras de $1,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de cianuro de cobre y sodio y mezcla 50:50, para que se dé la degradación completa de los cianuros, dichos datos se encuentran en el cuadro 3.14. Las pruebas realizadas a estos compuestos demuestran la degradación de cianuro, llevándolo hasta concentraciones por debajo de los $1,50 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

El cuadro 3.15 muestra el resumen de los análisis obligatorios para aguas residuales, brindando que los métodos por separado son efectivos en lo que respecta a degradación de cianuro, pero los sólidos suspendidos sobrepasan el nivel establecido en la legislación, por lo tanto se recomienda el uso de floculante, coagulante y filtro prensa, para terminar de limpiar el agua. Por otro lado, el cuadro 3.16 comprime los resultados de la experimentación, se aprecia que la degradación depende en gran medida de las concentraciones y la dilución del medio, adicional a esto, los mejores resultados se logran mediante uso de varios agentes oxidantes, ya que la respuesta es en un periodo de tiempo corto y ajustándose al presupuesto de una empresa de tamaño pequeño a medio.

Cuadro 3.16. Resumen de resultados obtenidos

Agente oxidante	Muestra	Volumen ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Tiempo de degradación (s)	
NaOCl		2,70	-	
		$2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	-	
		$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-1}$	8,00	1326
		NaCN	10,7	995
			13,4	742
			0,05	Imperceptible
		$1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	0,10	Imperceptible
		$\text{KAu}(\text{CN})_2$	0,15	Imperceptible
		KCN	0,20	Imperceptible
			0,25	Imperceptible
		$2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	5,40	622
		$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-1}$	10,7	346
		NaCN	16,1	268
		$\text{KAu}(\text{CN})_2$	21,4	136
	KCN	26,8	48	

Cuadro 3.16. (Continuación) Resumen de resultados obtenidos

Agente oxidante	Muestra	Volumen ($\times 10^{-6} \text{ m}^3$)	Tiempo de degradación (s)
H₂O₂		0,90	-
	$2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	1,80	-
	[Cu(CN) ₂] ⁻¹	2,80	-
	NaCN	3,70	385
		4,60	350
		0,05	Imperceptible
	$1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	0,10	Imperceptible
	KAu(CN) ₂	0,15	Imperceptible
	KCN	0,20	Imperceptible
		0,25	Imperceptible
	$2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	1,80	7382
	[Cu(CN) ₂] ⁻¹	3,70	63
	NaCN	5,60	57
	KAu(CN) ₂	7,40	36
KCN	9,30	30	
NaOCl + H₂O₂		2,70+0,90	31
	$2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	5,40+1,80	28
	[Cu(CN) ₂] ⁻¹	8,00+2,80	21
	NaCN	10,7+3,70	12
		13,4+4,60	6
	$2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	5,40+1,80	37
	[Cu(CN) ₂] ⁻¹	10,7+3,70	28
	NaCN	16,1+5,60	10
	KAu(CN) ₂	21,4+7,40	4
	KCN	26,8+9,30	2

3.5 Sistema de reacciones

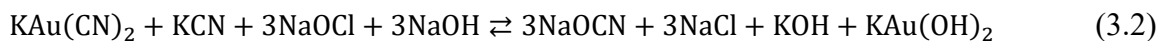
Durante el proceso se presentan una serie de reacciones, dependiendo del tipo de sistema de degradación que se haya elegido, por ejemplo, el método de degradación utilizando hipoclorito se lleva a cabo por dos reacciones generales, mientras el método de oxidación por peróxido de hidrógeno presenta también dos reacciones generales, pero, se puede adicionar una tercera al encontrarse un exceso del oxidante. En cualquier caso, las reacciones se generan en serie, ya que dependen unas de otras para llevarse a cabo.

Por otro lado, al utilizar los dos métodos simultáneamente se generan las reacciones en paralelo, generando reacciones violentas al competir entre ellas, razón por la cual se tomó

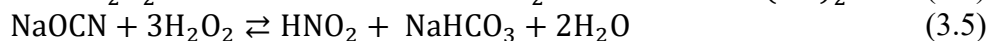
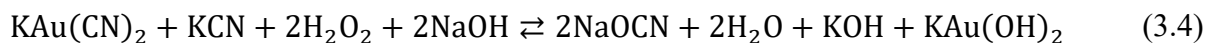
la decisión de permitir, en un primer paso, la reacción con uno de los reactivos para agregar posteriormente el otro, y de esta forma, permitir reacciones más manejables, utilizar menos reactivos y asegurar una mejor eliminación del compuesto indeseado.

Las reacciones existentes durante los procesos de degradación son las siguientes:

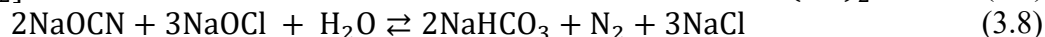
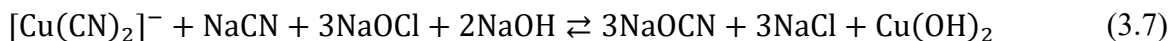
- Degradación de cianuro de oro-potasio y potasio con hipoclorito de sodio:



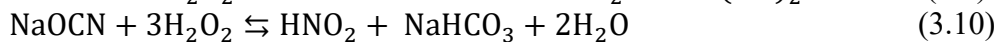
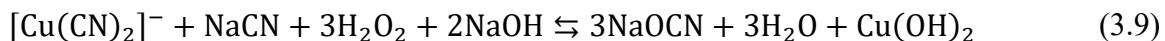
- Degradación de cianuro de oro-potasio y potasio con peróxido de hidrógeno:



- Degradación de cianuro de cobre y sodio con hipoclorito de sodio:



- Degradación de cianuro de cobre y sodio con peróxido de hidrógeno:



CAPÍTULO IV

CÁLCULOS TÉCNICOS PARA EL ESCALAMIENTO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE CIANUROS

Para determinar el punto exacto de reactivos con el cual se da completa la degradación sin generar excesos de subproductos o gastar de más se realizan cálculos de balanza de materia y energía y un escalamiento del proceso. El presente Capítulo muestra dichos cálculos de balances, flujo de cianuros y escalamiento del proceso requerido para degradar todos los cianuros que pudiesen ser hallados en industrias galvanoplásticas.

4.1 Datos generales

El cuadro 4.1 muestra el flujo promedio de un desecho cianurado, producto de una línea de recubrimiento con oro.

Cuadro 4.1. Promedio de flujos tomados de la línea de oro

Corrida	Flujo promedio ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$1,39 \times 10^{-4}$
2	$1,40 \times 10^{-4}$
3	$5,88 \times 10^{-5}$

Por otro lado, el caso del cianuro de cobre y sodio es completamente diferente, ya que el enjuague no se efectúa con corriente continua, sino que es por lotes, el baño de cobre se mantiene inalterado por un período aproximado de quince días, lo que genera una mayor concentración de cianuro por tratar, pero un flujo muy bajo de sustancia.

El flujo promedio de cianuro de cobre y sodio es de $1,31 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, lo cual representa un caudal bajo en comparación con la generación de cianuro de oro-potasio y potasio, situación que afecta directamente, de forma positiva, el proceso de degradación para los cianuros localizados.

Al sumar ambos promedios, el flujo total de cianuros es de $1,13 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, lo que equivale a $0,40 \text{ m}^3$ de compuestos cianurados para tratamiento en una hora.

En las siguientes secciones se mostrarán paso a paso los respectivos balances de masa y energía concernientes al proceso de degradación de cianuros de oro-potasio, potasio, sodio y cobre (I).

4.2 Balance de materia

Originariamente, el conocimiento de las corrientes primarias y las sustancias especificadas en ellas es fundamental en el sistema, para la cimentación del balance de materia. La figura 4.1 presenta en forma general las líneas iniciales y sus componentes.

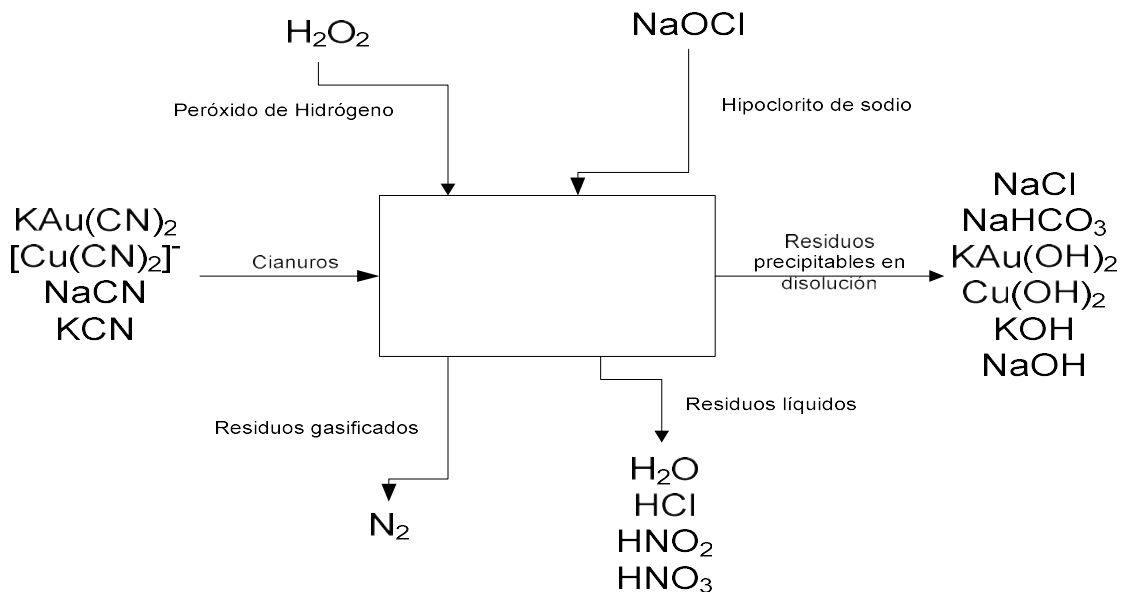


Figura 4.1. Diagrama general para el proceso de degradación de cianuro.

Partiendo de este esquema se realiza la partición del proceso con el fin de profundizar las técnicas y estudiar paso a paso, la degradación de los cianuros identificados. Esta división

se canaliza acorde con las reacciones del proceso, brindando como consecuencia cuatro subsistemas, en los que, las primeras dos etapas son claves para el desarrollo de la técnica.

Durante estas primeras fases se presentan dos reacciones por separado y es ahí precisamente, donde se da la conjunción de los cianuros e inicia la degradación.

A continuación, se procede con la descripción de los cuatro pasos en los que se fracciona el proceso de degradado para cianuros de oro-potasio, potasio, cobre (I) y sodio, con su posterior balance de masa.

4.2.1 Balance de materia para la primera etapa: reactor 1, parte a

En esta primera etapa los cianuros entran en contacto con el primer agente oxidante, el hipoclorito de sodio al 12 %, lo que permite el comienzo de la degradación y propicia la formación de cianato de sodio, el cual será tratado en otra de las etapas siguientes.

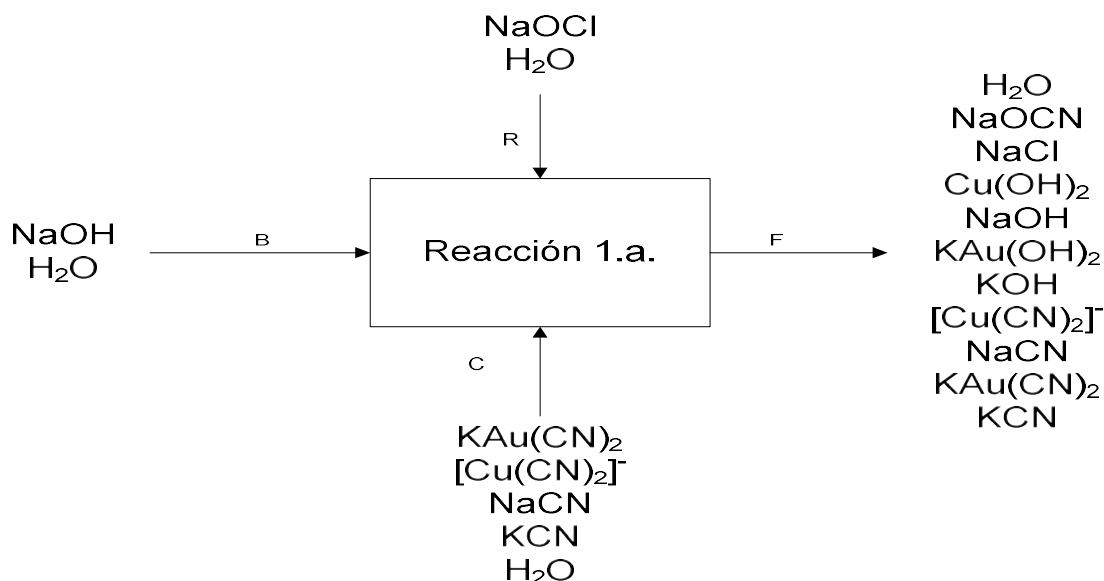


Figura 4.2. Esquema de caja negra para la primera etapa de degradación.

La introducción de una base, como el hidróxido de sodio al 50 %, se realiza con el fin de evitar la formación del ácido cianhídrico (HCN) y del cloruro de cianógeno (CNCl), gases de elevada toxicidad. El hidróxido de sodio al 50 % precisado para evitar la generación

de compuestos nocivos es de 0,12 kg NaOH, como consecuencia de los pH básicos que presentan los específicos cianuros por degradar en este estudio.

La figura 4.2 muestra el esquema de caja negra propuesto para esta primera etapa. En dicho esquema es posible apreciar la presencia de tres flujos de entrada, el flujo del agente oxidante (R), el de la base (B) y el de la mezcla de los cianuros (C). En contraparte, se encuentra como flujo de salida, el de las sustancias generadas a partir de las reacciones (F).

Una vez aclarada la división del proceso y los cálculos pertinentes, prosigue el respectivo balance de materia. Como el sistema se encuentra en estado estacionario con reacción, no existe acumulación; por otro lado, no hay generación ni consumo, ya que los balances realizados para los compuestos son átomo-mol, independientes para cada uno de los elementos participantes. De esta forma, los cálculos para balance de materia se agilizan en gran medida. Además, debido a que los balances realizados son en moles, donde cabe recalcar que la composición de una sustancia es igual a la cantidad de moles existentes de esta, dividida entre el flujo total de moles con los que cuenta la corriente en estudio.

El agua de la corriente se coloca en una línea exclusiva, con el propósito de facilitar los cálculos, ya que dicha agua no es partícipe de las reacciones, pero sí es el medio de dilución de los compuestos. De igual forma, se toma una base de cálculo de una hora, que es el tiempo de contacto bajo el cual se estima transcurra la degradación en esta primera etapa. Además, se toma como reactivo limitante al agente oxidante (reactivo limitante únicamente para las etapas, el proceso en general tiene a los compuestos cianurados como reactivo limitante), por motivo de que una vez agotado este, se procede a agregar el segundo agente, situación que marcaría el ingreso a la segunda etapa de degradación, que se discute en la siguiente sección.

La figura 4.3 representa el resumen de la primera parte del proceso, utilizando el esquema de caja negra. El esquema muestra las composiciones de cada corriente, con sus especies y el porcentaje de concentración, una vez realizados los balances respectivos. El cianuro de sodio y el cianuro de potasio se consideran despreciables como tales a partir de este punto de estudio, debido a que se encuentran en una pequeña proporción, por lo tanto se

efectúa la suposición de su conversión total a cianato, suposición respaldada en el hecho de que ambos compuestos son cianuros simples, por lo que son degradados con mayor facilidad (CIMA, Enero 2009). Por otra parte, los cianuros complejos, como lo son el cianuro de cobre (I) (“complejo débil” según Lodsdon et al., 2003) y el cianuro de oro-potasio (“complejo fuerte” según Lodsdon et al., 2003), continúan dentro del sistema, para ser tratados con el siguiente oxidante en la segunda etapa del proceso; sin embargo, se asume que parte de dichos compuestos han sido convertidos en cianato, mediante el ataque del primer agente oxidante y aumenta la posibilidad de su degradación ante el segundo agente.

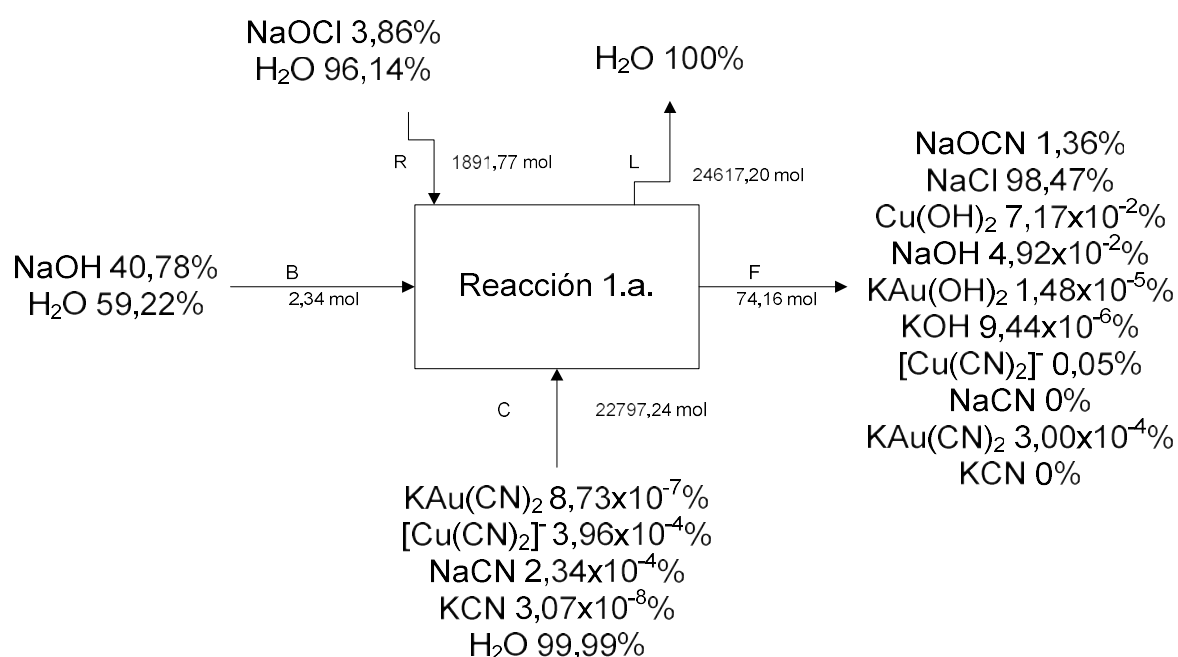


Figura 4.3. Resumen de las corrientes y sus composiciones para la primera etapa.

4.2.2 Balance de materia para la segunda etapa: reactor 1, parte b

La segunda etapa del proceso tiene lugar dentro del mismo reactor donde tiene lugar la primera, el cambio sucede con el agente oxidante, en esta fase se agrega peróxido de

hidrógeno al 30 %, el cual es un agente oxidante con mayor fortaleza, situación que permite aumentar la posibilidad de eliminar los cianuros complejos restantes y el cianato de sodio.

La figura 4.4 muestra en forma esquemática de caja negra el proceso dado durante esta segunda etapa, en lo que se presentan nuevamente tres corrientes de entrada: H para la base, P para el peróxido y T para la disolución cianurada. La corriente de salida (S), contiene los productos de la reacción del peróxido con los cianuros que han llegado a este punto.

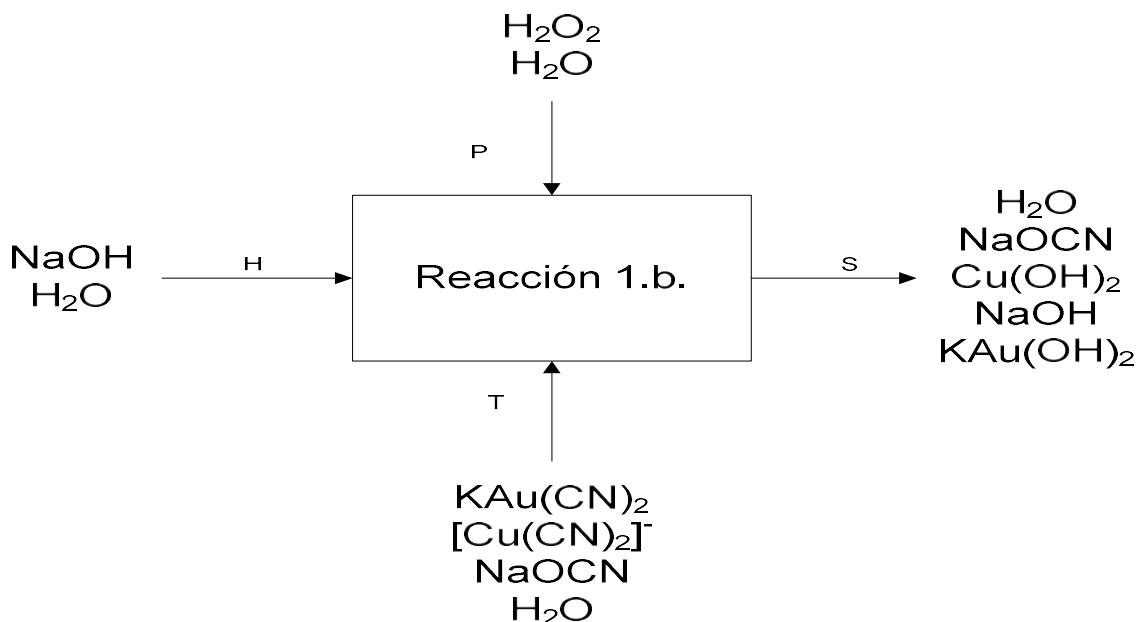


Figura 4.4. Esquema de caja negra para la segunda etapa.

Los cianuros de ingreso en esta etapa se mantienen con las cantidades sobrantes de la etapa anterior, al igual que sucede con el cianato de sodio generado; los hidróxidos y el cloruro de sodio aún no han sido sustraídos del sistema, sin embargo, se toma la suposición para efectos de cálculos que no intervienen en la reacción y no son tomados en cuenta para el análisis de esta segunda etapa. Con respecto a la dosis de base, depende mucho de las condiciones en las que haya concluido el sistema de la etapa anterior, de ahí la importancia de efectuar una medición de pH para asegurar que este se encuentre entre 5 y 7 y facilitar la

formación de precipitados. Para los cálculos se considera un máximo $0,05 \text{ m}^3$ de base (NaOH al 50 %).

Los balances desarrollados son para Cu, Au, Na, CN, O_2 y H_2 , además del balance total para corroborar los resultados. Al igual que se hizo en la etapa anterior, se asigna una corriente de salida aparte para el agua, debido a que es el medio difusor, no participe de la reacción.

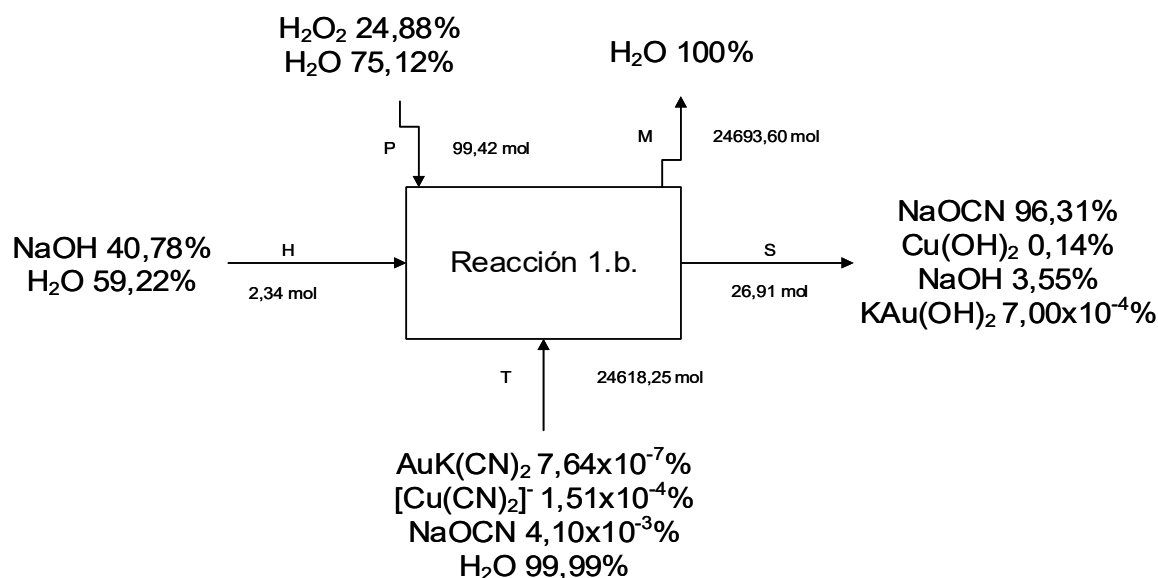


Figura 4.5. Esquema de caja negra con los porcentajes por especie en cada corriente, segunda etapa (reactor 1, parte b).

En la corriente de los productos, el compuesto con mayor presencia es el cianato, ya que en esta etapa se asume la conversión completa de todos los compuestos cianurados iniciales en el indicado cianato de sodio. Las demás sustancias serían hidróxidos, los cuales se unen al precipitado formado en la etapa anterior, para ser ahora sí, extraídos del sistema como lodos.

La figura 4.5, presenta un resumen de las condiciones de las corrientes en esta segunda fase de degradación, con sus respectivos compuestos y los porcentajes.

4.2.3 Balance de materia para la tercera etapa: reactor 2, parte a

Debido a que se asumen que todo el cianuro encontrado inicialmente ha desaparecido por completo del sistema, este fue transformado en cianato de sodio (utilizado como pesticida y herbicida debido a sus propiedades toxicológicas), que continúa siendo un compuesto problemático ambientalmente y para la salud humana, además de ser nocivo para los organismos acuáticos, de ahí que existe la obligación de continuar el proceso y son requeridas dos etapas adicionales antes de obtener productos que no incurran en faltas a la legislación.

Al llegar a la tercera etapa del proceso es preciso realizar un transvase de contenedor, para primeramente limpiar de sustancias que ya no son partícipes del proceso y, por otro lado, comenzar nuevamente en el primer reactor con otro lote de cianuro por degradar.

La tercera etapa brinda una gran similitud con la primera, ya que se realiza la oxidación con hipoclorito de sodio al 12 %; no obstante, existe la variación de agregar ácido (HCl al 18 %) en lugar de base, con el fin de facilitar las condiciones de degradación, siempre teniendo el cuidado de no bajar el pH a valores inferiores a 7 (pH debe estar entre 8,5 y 9), ya que se propiciaría la formación del HCN y CNCl o ambos.

La figura 4.6 presenta de forma general el esquema de caja negra para esta etapa, aquí se tienen tres corrientes de entrada, al igual que en las etapas anteriores, una para el agente oxidante (D), otra para el ácido (A) y la tercera para el cianato de sodio (G). Para el caso de salidas, una única salida donde se presentan los productos de la reacción (E).

Como se puede apreciar se sigue manteniendo como medio de difusión el agua; sin embargo, al llegar, a esta etapa, el agua toma parte en la reacción para permitir la producción de sustancias menos nocivas.

Gracias a que la cantidad de hipoclorito de sodio al 12 % adicionado es poca, se utiliza la suposición de que no se logra eliminar por completo el cianato, esto porque el agregar grandes cantidades de un único reactivo aumentaría considerablemente los costos de operación, razón por la cual se realiza la cuarta y última etapa del proceso de degradación. Cabe resaltar la formación de diversos tipos de compuesto, como es el caso del N₂ gaseoso

y de los sólidos NaCl y NaHCO₃, los cuales no serán tomados en cuenta dentro de los cálculos para la siguiente etapa, ya que se considera que dejan de ser partícipes del proceso.

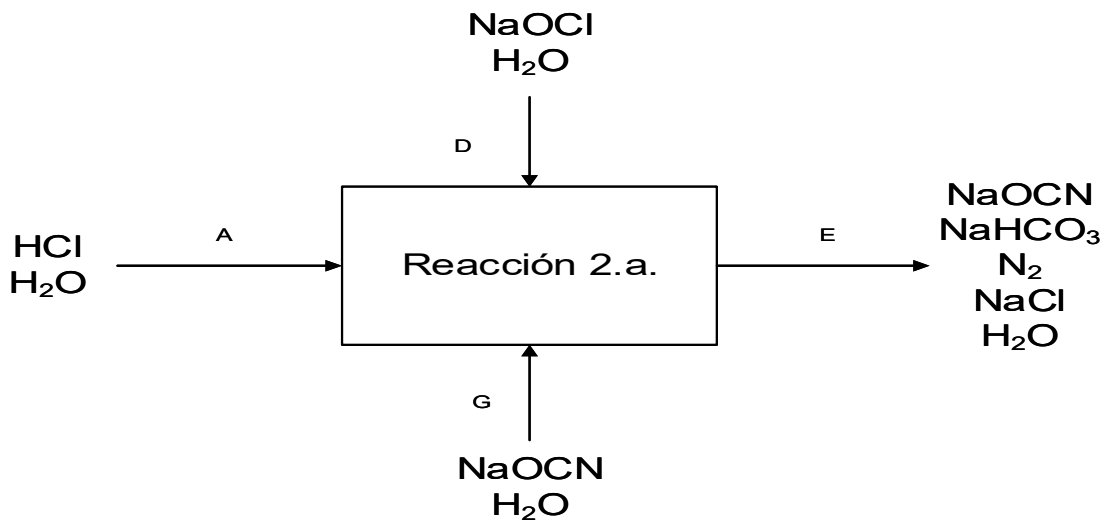


Figura 4.6. Representación mediante esquema de caja negra del proceso acontecido en la tercera etapa.

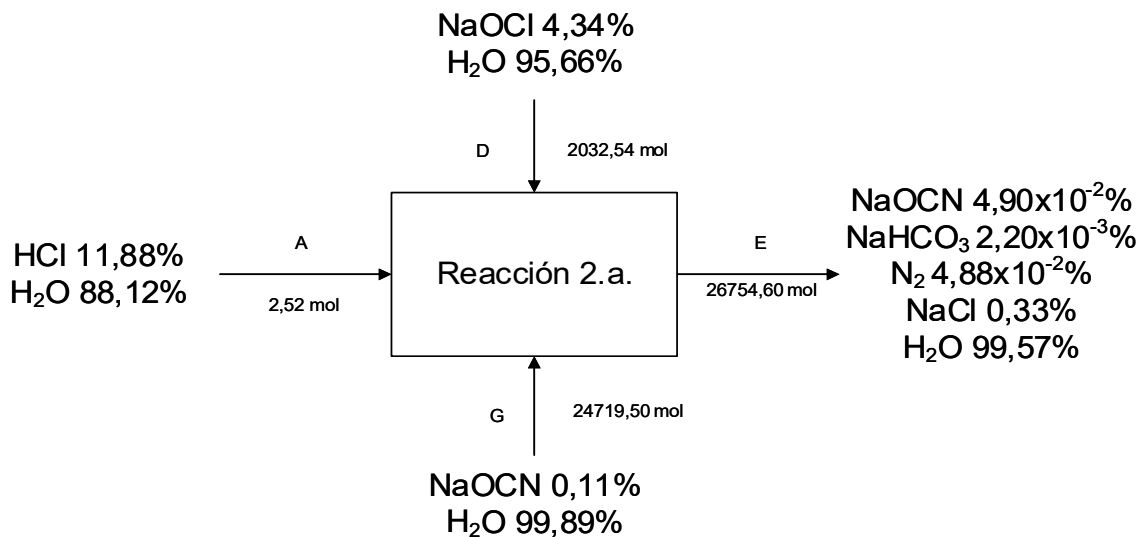


Figura 4.7. Esquema de caja negra para la tercera etapa con los respectivos porcentajes por corriente.

La figura 4.7 despliega el respectivo esquema para esta etapa y muestra los porcentajes en los que se encuentran presentes las sustancias en cada una de las corrientes.

4.2.4 Balance de materia para la cuarta etapa: reactor 2, parte b

Este último paso transcurre en el mismo contenedor del anterior y consiste en la adición de peróxido de hidrógeno al 30 % como agente oxidante, con el fin de acabar con todo rastro de cianuro o cianato que pudiese haber quedado. De la misma forma en que se trabajó en la tercera etapa, el pH debe mantenerse cercano a 8 para que la reacción con el cianato pueda ocurrir libremente, de ahí que se dosifica ácido clorhídrico al 18 % a razón de $7,59 \times 10^{-5}$ kg HCl. La figura 4.8 representa esquemáticamente el proceso.

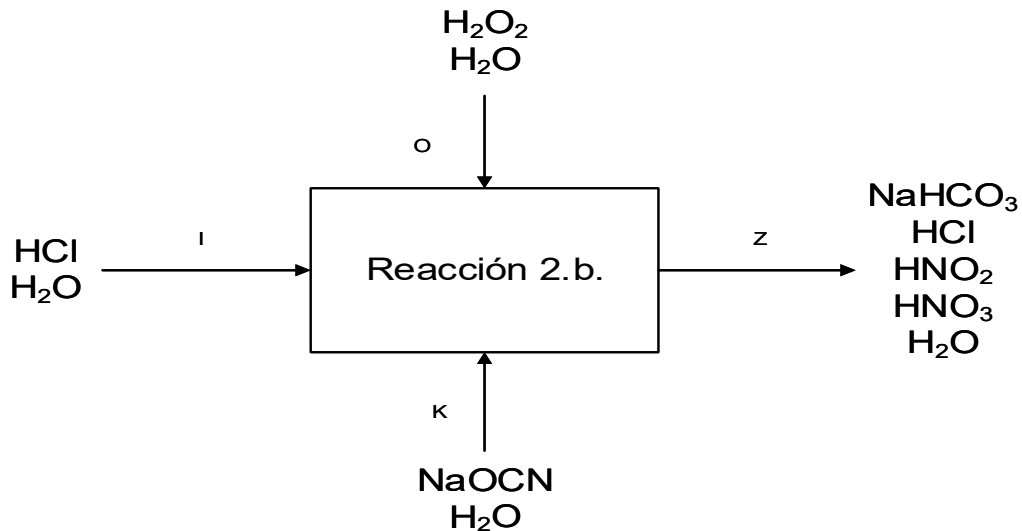


Figura 4.8. Esquema de caja negra para la cuarta etapa.

Como se muestra en dicha figura, el sistema consta de tres líneas de adición, la corriente para el peróxido de hidrógeno (O), la de ingreso para el ácido (I) y en la que se encuentra el cianato sobrante de la etapa anterior (K). Como se mencionó anteriormente, para esta etapa, al igual que sucedió con la segunda, se mantiene la presencia de agentes como el bicarbonato de sodio o el cloruro de sodio, que se encuentra como partículas dentro del sistema; no obstante, se supone que como ninguno de estos son partícipes de la reacción, son obviados dentro de los cálculos. Esa es la razón por la cual en la corriente K se tiene el agua y el cianato de sodio como únicos compuestos presentes.

En este punto se obtiene la eliminación de los cianuros y cianatos, con la consecuente formación de sustancias que representan un manejo más sencillo y una menor toxicidad, objetivo principal del presente estudio.

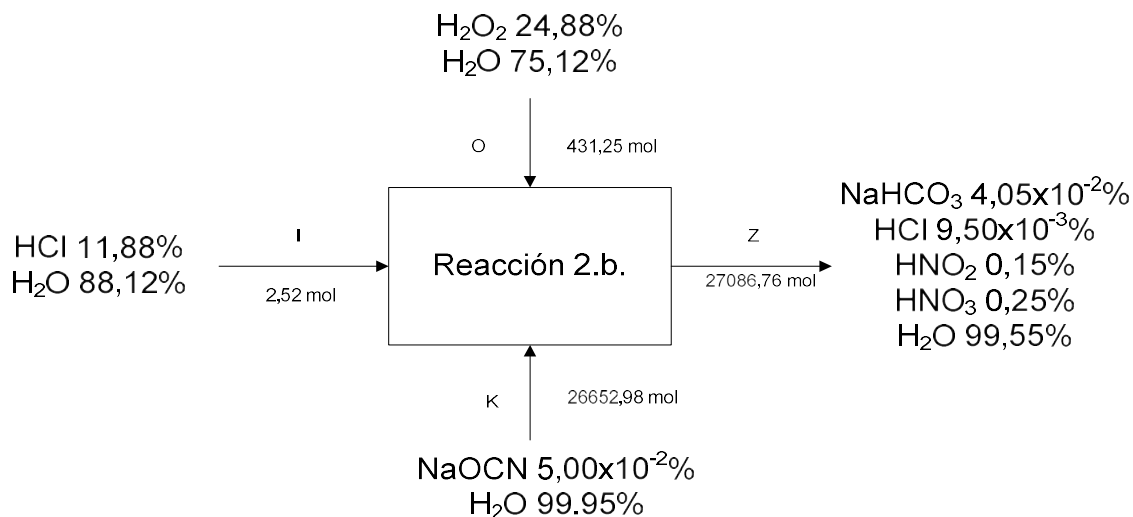


Figura 4.9. Resumen de la cuarta etapa, mediante esquema de caja negra.

Es importante en esta etapa final, evitar el exceso de peróxido de hidrógeno y de ácido clorhídrico, con la intención de impedir la formación de ácido nítrico y ácido clorhídrico en altas concentraciones, para evitar la formación de agua regia. Aunque presentaría una baja toxicidad debido a las características de los agentes utilizados, no deja de convertirse en un inconveniente, que puede evitarse con las dosis adecuadas de reactivos. La formación de Bicarbonato de Sodio es importante pues ayuda a contrarrestar el pH ácido y neutraliza la disolución para su posterior disposición.

4.3 Balance de energía

En cuanto a los balances de energía, se siguió la misma línea trazada con los balances de materia, dividiendo el proceso en cuatro etapas marcadas por las reacciones generadas durante la degradación para los cianuros de oro-potasio, complejo cobre (I), sodio y, en menor cantidad, potasio. Sin embargo, el requerimiento energético se toma como si fueran

únicamente dos etapas, a razón de que las reacciones se dan en el mismo reactor una seguida de la otra y la generación o el requerimiento energético se ven compensadas por las distintas etapas ocurridas dentro de cada uno de los reactores.

Las diferentes condiciones a las cuales se ve expuesto el proceso, permiten una evolución en dichos cálculos. Primeramente, el sistema se encuentra en estado estacionario, principal razón por la cual se toma la decisión de aplicar una división y estudiar las etapas en forma individual según las reacciones. No existe un flujo de entrada o de salida del sistema, por lo tanto el término de acumulación de energía se convierte en cero.

Por otro lado, dentro del sistema y sus consecuentes subsistemas, no existe ningún tipo de trabajo realizado sobre este, por el entorno en que se encuentra, o bien, de parte suya hacia los alrededores. Las energías cinética y potencial tampoco reciben variación alguna entre las corrientes de entrada o salida, con lo que finalmente los términos de generación y consumo de energía no interesan para los cálculos energéticos que atañen al proceso.

Finalmente, otra de las condiciones del proceso es que ocurre a temperatura ambiente (~ 273 K), sin generar una mayor variación entre las temperaturas de entrada al sistema y la de salida del mismo. Además, su presión se mantendrá también bajo las condiciones ambientales normales (101 325 Pa).

Para los análisis energéticos, se determina entonces, que depende únicamente de las entalpías de formación estándar de los compuestos participantes, debido a que el sistema se encuentra en condiciones estándar y depende de las reacciones generadas.

4.3.1 Balance de energía para la primera etapa: reactor 1, parte a

La primera fase consiste en la oxidación del cianuro, mediante el uso de hipoclorito de sodio al 12 %, propiciando la formación de los respectivos hidróxidos y cianato de sodio.

Según se explicó anteriormente, para el cálculo energético de esta etapa se efectúa la sumatoria de las entalpías de los productos y se le resta la sumatoria de las entalpías de formación de los reactivos. Una vez realizada la operación, esta brinda un valor exotérmico de $-7040 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

El resultado expuesto indica que la etapa no requiere aporte energético externo para que se dé en la forma requerida y que esta es exotérmica. Como se habló anteriormente, dicho cálculo no afecta directamente el proceso de las reacciones, ya que se ve compensado por la segunda etapa que ocurre en este primer reactor, además, todas las cargas calóricas se toman en cuenta a la hora de determinar el material de los reactores.

4.3.2 Balance de energía para la segunda etapa: reactor 1, parte b

Esta segunda etapa consiste en la adición del peróxido de hidrógeno al 30 % como agente oxidante. Se debe recalcar en este momento, que el agua no marca diferencia alguna en el cálculo de los balances de energía, tanto para este ciclo como para el anterior, ya que esta no es partícipe del proceso hasta este punto.

El calor en este punto del proceso es de $9000 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. El signo positivo en el dato es significativo de que la etapa requiere una adición energética externa para que esta pueda transcurrir con normalidad, por causa de que la reacción dada es endotérmica, sin embargo, cabe resaltar en este punto que para el cálculo de esta ayuda externa se debe tomar en cuenta el calor de la primera etapa, puesto que la operación transcurre en el mismo recipiente y casi de forma simultánea.

A razón de que se pretende que el sistema cuente con agitación para mantener la mezcla homogénea y mejorar los tiempos de contacto, se busca la forma de cumplir con el requerimiento energético mediante dicha agitación. El trabajo generado por el agitador debe brindar la energía suficiente para permitir la formación de los productos que tomarán sitio en la siguiente etapa. El cálculo respectivo del trabajo del agitador, en esta fase se presentará más adelante.

4.3.3 Balance de energía para la tercera etapa: reactor 2, parte a

Esta tercera etapa se encuentra precedida de un cambio en los contenedores, como se explicó con anterioridad; se asume que la actividad que marca este lapso es la reacción ocurrente entre el hipoclorito de sodio al 12 % y el cianato de sodio.

A partir de este tercer ciclo, el agua toma otro papel además de ser medio difusor, razón por la cual se obtiene una marcada diferencia en lo que respecta a los balances energéticos.

Finalmente, el requerimiento energético, en la tercera etapa es de $-2910 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, respuesta que se esperaba, por la presencia del agua en la reacción; nuevamente, el sistema no requiere agentes externos, sino que por sí mismo satisface su demanda energética y libera energía.

4.3.4 Balance de energía para la cuarta etapa: reactor 2, parte b

El cierre del proceso, mediante el cual se pretende eliminar, al máximo, el cianuro en disolución, consiste en la oxidación con peróxido de hidrógeno al 12 %, con lo que se generan los compuestos de la corriente Z.

La etapa transcurre liberando energía nuevamente ($-1540 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$), por lo que el requerimiento externo energético es innecesario, ya que el sistema es exotérmico y autosuficiente energéticamente.

Por último, para conocer el requerimiento energético general del sistema, partiendo de la suposición de que la degradación pudiese ocurrir en un sólo paso conjunto, se calcula, mediante la sumatoria de los calores obtenidos, el requerimiento energético tanto para el primero como para el segundo reactor. Además se espera que el sistema cuente con agitación para homogenizar la disolución, estos agitadores también generan energía potenciada en el sistema, la cual es tomada en cuenta en el cálculo energético por etapa. De igual forma, aparte de la energía requerida por parte de los agitadores, se toman en cuenta los requerimientos energéticos por parte de las bombas centrífugas y de las bombas para lodos, para el caso de los agitadores los requerimientos son de $1,80 \times 10^7 \text{ J}$ para el primer agitador, $1,45 \times 10^6 \text{ J}$ para el segundo agitador, $1,34 \times 10^6 \text{ J}$ para cada bomba centrífuga y de $2,68 \times 10^7 \text{ J}$ en el caso de cada bomba para lodos. Posteriormente se suman los requerimientos de ambos reactores para determinar la cantidad de energía que dará lugar a la degradación total de los cianuros de oro-potasio, potasio, cobre (I) y sodio. Los resultados se muestran a continuación:

$$Q_1 = Q_{1.a} + Q_{1.b} = -7040 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} + 9000 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} = 1230 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$Q_2 = Q_{2.a} + Q_{2.b} = -2910 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} + -1550 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} = -4460 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + P_A + P_{BC} + P_{BL} \quad (4.1)$$

$$Q_T = -1,23 \times 10^7 \text{ J} + -4,46 \times 10^7 \text{ J} + 1,80 \times 10^7 \text{ J} + 1,45 \times 10^6 \text{ J} + 4,03 \times 10^6 \text{ J} + 2,68 \times 10^7 \text{ J}$$

$$Q_T = -6,59 \times 10^7 \text{ J}$$

Los cálculos de los balances de energía demuestran que el requerimiento energético total del sistema es de $-6,59 \times 10^7 \text{ J}$ para el plazo de 7200 s de funcionamiento del sistema y las reacciones de degradación para los cianuros ocurren, en forma general, exotérmicamente.

4.4 Diagrama de flujo

Una vez concluidos todos los balances, es posible exponer el diagrama de flujo del proyecto en cuestión, la figura 4.10 presenta dicho diagrama, en el que se alimentan los cianuros desde la misma línea de generación, hasta el primer contenedor, sitio en el que se le inyecta primeramente el hipoclorito de sodio al 12 % y el hidróxido de sodio al 50 %.

Al finalizar la reacción con el hipoclorito de sodio (se estima un tiempo de 3600 s para que actúe el hipoclorito de sodio), se adiciona el siguiente agente oxidante, peróxido de hidrógeno al 30 %, y se continúa el proceso de degradación en el mismo contenedor. Un dosificador con controlador ORP se conecta a la línea del peróxido de hidrógeno, manteniendo la oxidación hasta que el producto pueda continuar siendo tratado en la siguiente etapa. El control del pH es fundamental; se debe evitar que este disminuya de 11, así que en caso de ser necesario, se agrega NaOH al 50 %.

Principalmente, el propósito de utilizar agitación es con el fin de homogenizar la mezcla, ya que como se demostró en la sección anterior, el mismo sistema satisface sus condiciones energéticas mayoritariamente. Otra razón de la agitación, es que esta ayudaría a mejorar el tiempo de contacto de todo el cianuro presente, como consecuencia de la homogenización.

Una vez transcurridas 7200 s (3600 s de oxidación por cada etapa), se continúa con la tercera etapa, no sin antes transvasar a otro contenedor la disolución, con el fin de eliminar los sólidos presentes o que se pudieron generar durante la primera fase del proceso y comenzar un nuevo proceso de degradación en el primer contenedor.

En el segundo contenedor, se repite la metodología del primero, agregando hipoclorito de sodio al 12 % con ayuda del medidor ORP; sin embargo, al llegar a este punto surge la ligera variación de agregar ácido (ácido clorhídrico al 18 %) en lugar de base, como sucedió en el primer contenedor. Aparte de ese cambio, todo lo demás transcurre de la misma forma; toda vez que haya reaccionado el hipoclorito de sodio (3600 s de tiempo de retención) se inyecta el peróxido de hidrógeno, para finalizar el proceso de degradación. Para terminar, la disolución resultante se coloca en un contenedor de almacenaje, para posteriormente determinar su disposición, en la mayoría de los casos estas empresas cuentan con sistemas de tratamiento para sus metales pesados, con lo que el agua generada en este proceso de degradación es idónea para ser utilizada en estos otros sistemas de tratamiento.

4.5 Dimensionamiento de la Planta

En esta sección se dimensiona el proceso. Ya que el sistema satisface sus necesidades energéticas se determina que el sistema no necesita implementación que le brinde calor, como enchaquetado o serpentines, en caso de requerir ayuda se compensa por medio de agitación; en tal caso el requerimiento eléctrico es para los controladores digitales de pH y ORP y el motor del agitador.

La temperatura y presión de diseño son de 394,26 K y 344 737,95 Pa, que representan los valores esperados en el equipo bajo las condiciones de operación máxima extraordinaria y que pueden ser iguales o mayores a los de operación. Debido a las condiciones del proceso, se estima que el dimensionamiento del equipo va relacionado directamente a la cantidad volumétrica que se podría tratar en cada lote (para el primer reactor un volumen de 0,81 m³, mientras que el volumen a tratar en el segundo reactor sería de 1,10 m³, utilizando un tiempo

de funcionamiento de dos horas en cada uno de los reactores), de esta forma, el requerimiento de los tanques es cubierto con facilidad con las opciones existentes en el mercado.

Ahora, como la reacción de degradación depende del tiempo de contacto (2 horas), el escalamiento del tanque es sencillo, marcado por los flujos de las corrientes cianuradas. Como se puede apreciar en la Sección 4.1, para el flujo de cianuros de $1,13 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, se tiene una necesidad de $1,03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de hipoclorito de sodio al 12 %, $5,36 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de peróxido de hidrógeno al 30 % y aproximadamente $2,77 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de hidróxido de sodio al 50 %; todos estos datos para el primer reactor. Dadas estas condiciones (flujo total de $1,14 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ con contenido de 1,22 % de cianuro de cobre y sodio y de 98,78 % de cianuro de oro-potasio y potasio), se obtiene que la capacidad máxima del primer reactor no debe ser superior a $0,81 \text{ m}^3$, con una altura de 1,50 m y un diámetro de 1,00 m. La figura 4.11 muestra el dimensionamiento del primer reactor, en el que tendrán lugar las primeras dos etapas del proceso, además de mostrar las condiciones físicas de agitación en el primer contenedor; es necesario que este agitador cumpla un requerimiento energético para lograr se complete el proceso mayor a $2,5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$, por lo que el motor de dicho agitador debe tener una potencia superior a los $2,5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$, para permitir el proceder de la segunda etapa en el período establecido de 3600 s.

En el caso del segundo reactor, el volumen de hipoclorito de sodio al 12 % que ingresa es de $1,36 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; el de peróxido de hidrógeno al 30 % es de $2,30 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y el de ácido clorhídrico al 18 % es de $2,78 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En lo que respecta al cianato, la situación es diferente, porque este se encuentra en medio acuoso, resultante de las reacciones ocurrientes en el primer contenedor, lo que significa que puede acarrear consigo compuestos solubles en agua, generados en dicha fase, por lo que, el volumen de cianuro que ingresa en esta segunda fase se estima como el de salida de la primera fase (aunque bien es sabido que ya han precipitado muchas sustancias), $1,25 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Finalmente, el volumen que se prevé ingrese al segundo contenedor es entonces de $1,14 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Por lo tanto, la capacidad volumétrica del segundo reactor sería de $1,00 \text{ m}^3$, con una altura de 1,70 m y un diámetro de 1,00 m, mientras que las condiciones físicas de agitación

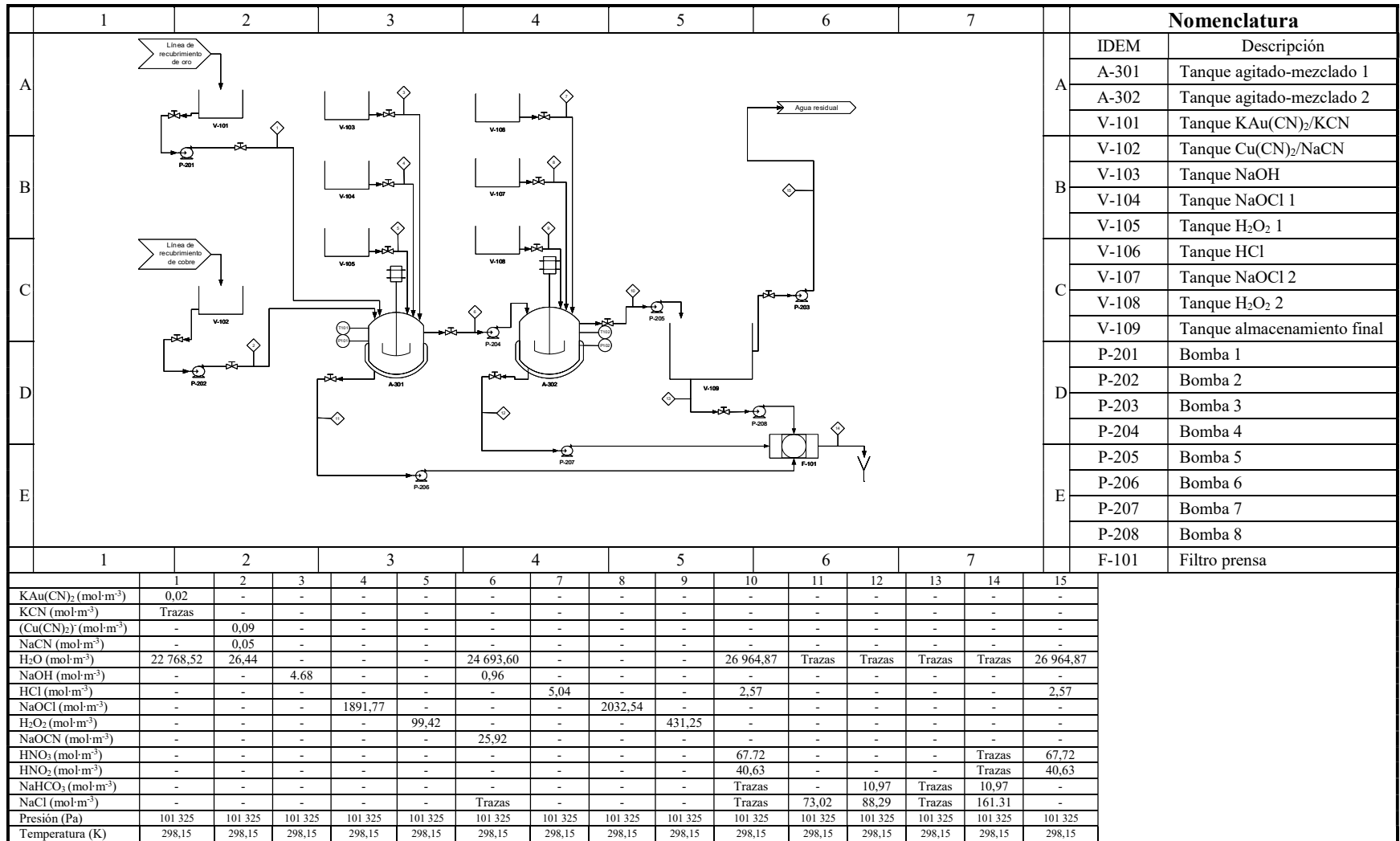


Figura 4.10. Diagrama de flujo para la degradación de cianuro de oro-potasio, cianuro de cobre, cianuro de sodio y cianuro de potasio, mediante el uso de hipoclorito de sodio al 12 % y peróxido de hidrógeno al 30 %.

son las mostradas en la figura 4.12. En este segundo reactor tienen lugar las etapas 3 y 4, las cuales son exotérmicas, razón por la cual la agitación se brinda con el propósito de homogeneizar la mezcla y favorecer la degradación.

En lo que respecta a los recipientes contenedores para los reactivos, se requieren dos recipientes de $0,05 \text{ m}^3$ para el hipoclorito de sodio al 12 % y otros dos de $0,01 \text{ m}^3$ para el peróxido de hidrógeno al 30 %. En cuanto al hidróxido de sodio al 50 % y el ácido clorhídrico al 18 %, basta con dos recipientes con volumen de $5,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ cada uno.

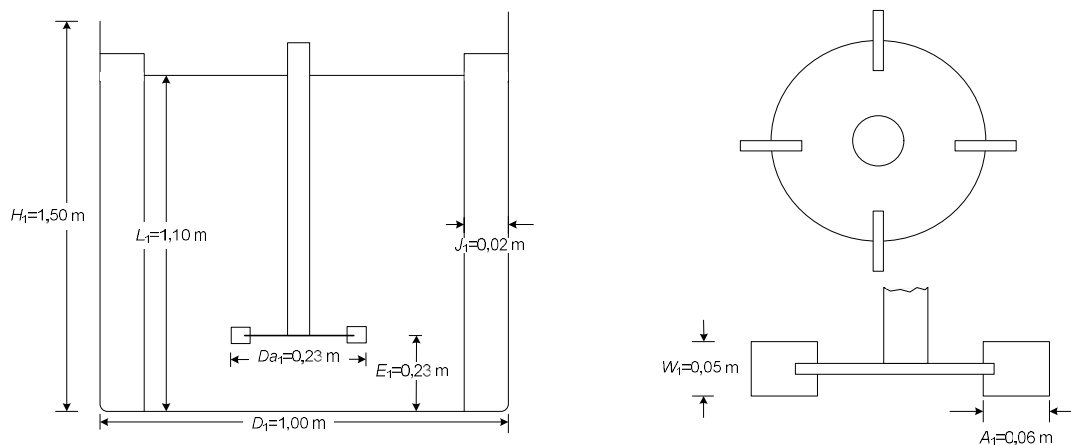


Figura 4.11. Dimensiones del primer reactor.

El último contenedor del proceso es simplemente un tanque de almacenaje, por lo que las dimensiones de este serán las mismas a las del segundo reactor, obviando, claro está, lo pertinente a agitación.

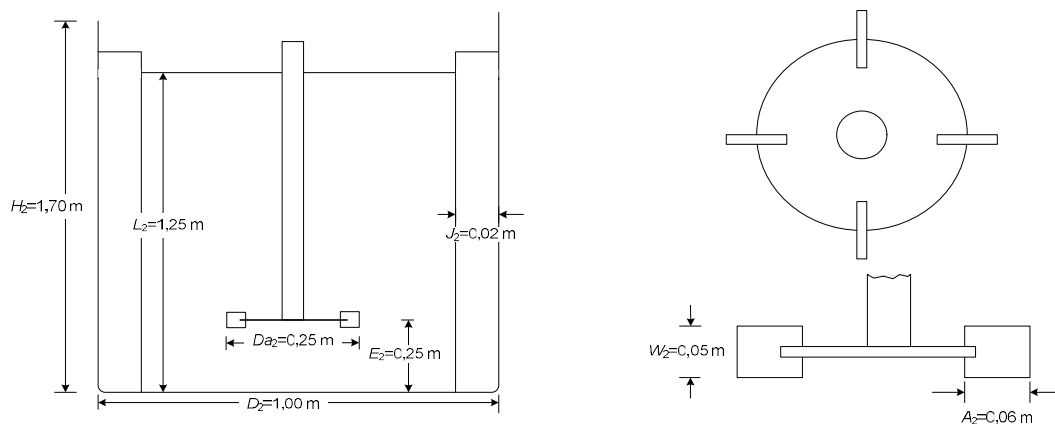


Figura 4.12. Dimensionamiento para el segundo reactor.

El cuadro 4.2 presenta un resumen de los equipos requeridos en la degradación de cianuros y las dimensiones físicas de estos.

Cuadro 4.2. Resumen de equipos para degradación de cianuros

Equipo	Cantidad	Características físicas	Características energéticas
Reactor 1	1	$V = 0,81 \text{ m}^3$; $H = 1,50 \text{ m}$; $D = 1,00 \text{ m}$	
Reactor 2	1	$V = 1,00 \text{ m}^3$; $H = 1,70 \text{ m}$; $D = 1,00 \text{ m}$	
Tanque de almacenamiento	1	$V = 1,00 \text{ m}^3$; $H = 1,70 \text{ m}$; $D = 1,00 \text{ m}$	
Contenedor NaOCl	2	$V = 0,05 \text{ m}^3$; $H = 0,40 \text{ m}$; $D = 0,40 \text{ m}$	
Contenedor H_2O_2	2	$V = 0,01 \text{ m}^3$; $H = 0,23 \text{ m}$; $D = 0,23 \text{ m}$	
Contenedor NaOH	1	$V = 5,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$; $H = 0,19 \text{ m}$; $D = 0,19 \text{ m}$	
Contenedor HCl	1	$V = 5,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$; $H = 0,19 \text{ m}$; $D = 0,19 \text{ m}$	
Agitador reactor 1	1	$D_a = 0,23 \text{ m}$; $E = 0,23 \text{ m}$; $W = 0,05 \text{ m}$; $A = 0,06 \text{ m}$; $j = 0,02 \text{ m}$	$W = 2528 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$; $P = 2500 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$
Agitador reactor 2	1	$D_a = 0,25 \text{ m}$; $E = 0,25 \text{ m}$; $W = 0,05 \text{ m}$; $A = 0,06 \text{ m}$; $j = 0,02 \text{ m}$	$W = 403 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$; $P = 201,34 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$
Bomba centrífuga	3	$Q = 0,01 \text{ m}^3/\text{s}$; $D_{asp} = 0,03 \text{ m}$; $D_{imp} = 0,03 \text{ m}$	$P = 372,85 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$; <i>eficiencia = 80 %</i>
Bomba lodos	3	$Q = 8,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$; $D_{asp} = 0,03 \text{ m}$; $P_{sal} = 86\,000 \text{ Pa}$	$P = 3728,5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$;
Controlador digital pH	2	$h = 0,18 \text{ m}$; $l = 0,22 \text{ m}$; $a = 0,14 \text{ m}$	$P = 40 \text{ W}$; 0 a 14 pH
Controlador digital ORP	2	$h = 0,18 \text{ m}$; $l = 0,22 \text{ m}$; $a = 0,14 \text{ m}$	$P = 40 \text{ W}$; -999 mV a +999 mV
Válvula de compuerta	13	$l = 0,23 \text{ m}$; $a = 0,08 \text{ m}$; $d_{perno} = 0,02 \text{ m}$; $l_{perno} = 0,21 \text{ m}$	
Válvula de lodos	3	$l = 0,18 \text{ m}$; $Brida = 0,02 \text{ m}$; $d_{perno} = 0,01 \text{ m}$; $l_{perno} = 0,13 \text{ m}$	
Válvula de alivio	2	$P = 303\,975 \text{ Pa}$	
Termómetro	2	(273 a 393) K	
Manómetro	2	(0 a 405 300) Pa	

CAPÍTULO V

ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS PRELIMINARES DEL PROCESO

En este capítulo se analizan los costos propios del proceso de degradación seleccionado, primeramente considerando los costos de inversión inicial y, posteriormente, los gastos de operación y mantenimiento para la Planta de Degradación de Compuestos Cianurados.

5.1 Costos de inversión de capital fijo

La inversión de capital fijo consiste en el capital necesario para la puesta en marcha del sistema, incluido lo relacionado al funcionamiento de los equipos, razón por la que se debe tomar en cuenta, además, los costos de adaptación para los equipos requeridos. Para estimar la inversión de capital fijo se realizaron diversas consultas y entrevistas a Ingenieros Civiles, vendedores y economistas con conocimiento en esta materia. Hasta donde sea posible, se sustituye la estimación porcentual por valores reales.

5.1.1 Costos directos

Para el cálculo de los costos directos se toman en cuenta rubros como los costos de los equipos generales dentro de los sistemas que incluyen contenedores, bombas, válvulas, acoples, agitadores y demás, la instalación de los mismos, el control y la instrumentación, las tuberías, instalaciones eléctricas y la obra civil que pudiese requerirse.

a. Costos del equipo

Los costos de equipos se obtienen mediante cotización de los equipos dimensionados en la sección 4.5, algunas de estas cotizaciones de empresas como La Casa Del Tanque, SCM

Metrología y Laboratorios, Labs de Costa Rica, Central de Mangueras, Agroútil y TuboCobre, Superferreteria EPA, Rotoplas, Ceres y SETEC, entre otros. Debido a las características físicas de la empresa, construir el equipo no resulta una alternativa viable; de ahí que cuando se habla de costos de construcción se refiere a los costos de compra de tanques, recipientes y demás dispositivos que en otras condiciones pudiesen ser construidos. El cuadro 5.1 muestra el costo por equipo requerido.

Cuadro 5.1. Costos del equipo

Equipo	Cantidad	Costo unitario (USD)	Costo total (USD)
Reactor 1	1	139	139
Reactor 2	1	139	139
Tanque de almacenamiento	1	139	139
Contenedor NaOCl	2	24	48
Contenedor H ₂ O ₂	2	24	48
Contenedor NaOH	1	24	24
Contenedor HCl	1	24	24
Agitador reactor 1	1	1 000	1 000
Agitador reactor 2	1	36	36
Bomba centrífuga	5	22	109
Bomba de lodos	3	200	600
Total			2 306

b. Instalación del equipo

La mayoría de los equipos que se necesitan para el proceso son distribuidos en el país por diferentes casas comerciales, que cuentan con técnicos especializados para la instalación, el caso más complicado puede ser el de los agitadores, ya que en la mayoría de los puntos de venta de estos se importan desde otros países, por lo que su adquisición depende del tiempo del que se disponga para que el proceso no se vea afectado, sin embargo, lo que respecta a su instalación, el mismo equipo de mantenimiento de cualquiera de estas empresas puede realizarlo. A partir de este momento se considera que los costos de instalación, que incluyen

mano de obra, plataformas, gastos de construcción, etc; constituirán un 30 % del total del equipo.

c. Instrumentación y control

El proceso necesita la instalación de controladores para la oxidación y la reducción de los compuestos cianuros y más importante aún, controladores de pH, para evitar la formación de compuestos indeseados. Dichos controladores son distribuidos en el ámbito nacional, marca Hanna y distribuido oficialmente en el país por el BQ. Mario Sanabria.

Cuadro 5.2. Costos de instrumentación y control

Equipo	Cantidad	Costo unitario (USD)	Costo total (USD)
Controlador digital pH	2	1303	2 606
Controlador digital ORP	2	1261	2 522
Manómetro	2	10	20
Termómetro	2	23	46
Total			5 194

d. Tuberías

Las tuberías requeridas no son de amplia longitud, además de que el caudal que se maneja es bajo, por lo que un diámetro no mayor a los 0,05 m cumple a cabalidad con el requerimiento; además, dichas tuberías pueden ser de acero inoxidable, por el tipo de químicos a manejar. Son cotizadas por la empresa TuboCobre y Central de Mangueras, sin embargo en el ámbito nacional muchas empresas se encargan de su distribución.

Cuadro 5.3. Costos de tuberías y válvulas

Equipo	Cantidad	Costo unitario (USD)	Costo total (USD)
Acoples	24	1	24
Codo	6	9	54
Tubería	16	129	2 064

Cuadro 5.3. (Continuación) Costos de tuberías y válvulas

Equipo	Cantidad	Costo unitario (USD)	Costo total (USD)
Válvula de compuerta	13	2	26
Válvula de lodos	3	50	150
Válvula de alivio	2	118	236
	Total		2 554

e. Instalaciones eléctricas

La necesidad de instalaciones eléctricas es para los controladores ORP y de pH, además de los motores de las bombas y los agitadores. Por lo tanto se considerará como un 10 % del costo total del equipo adquirido y del equipo de instrumentación y control.

f. Servicios auxiliares y obras civiles

Se deben tomar en cuenta servicios auxiliares y de emergencia, dada la alta toxicidad de las sustancias que se puedan presentar, además de los gastos en cualquier tipo de obra civil requerida para acomodar el nuevo sistema a la planta. De ahí que se considera un 15 % del valor total de los equipos adquiridos para cubrir los servicios auxiliares y las obras civiles.

5.1.2 Costos indirectos

Para el caso de los costos indirectos es necesario tomar en consideración factores que no dependen en su gran mayoría del proceso o de la misma empresa, ya sean contratistas o hasta imprevistos que deben ser atendidos por terceros, o bien, que se encuentren por fuera de la planificación empresarial.

a. Ingeniería y supervisión

Como se necesitarán contratos para el diseño de ingeniería y preparación de planos, además este rubro tomará en cuenta los gastos por refrendos en el Colegio de Ingenieros y Arquitectos y los permisos municipales, se supone que en este rubro se represente un 5 % del costo directo de la planta.

b. Imprevistos

Este rubro representa un 10 % del costo de capital fijo, para contrarrestar algunos efectos tales como siniestros, huelgas, variación de precios, cambios en el diseño original, etc.

La estimación de costos directos e indirectos, así como la estimación del capital fijo, se muestran en el cuadro 5.4.

Cuadro 5.4. Estimación de la inversión de capital fijo

Tipo de costo	Aspecto	Costo estimado (USD)
	Costos de equipos	2 306
	Costo de equipo no listado	575
	Instalación del equipo	920
Costos directos	Instrumentación y controles	5 194
	Válvulas y tuberías	2 554
	Instalaciones eléctricas	808
	Obras civiles	433
Costos indirectos	Ingeniería y supervisión	1 279
	Imprevistos	1 564
Total de inversión de capital fijo		15 633

5.2 Costos de operación y mantenimiento

En lo que respecta a los costos por operación y mantenimiento del sistema se toman rubros como los costos relacionados directamente a la operación de los equipos, como transporte de insumos y reactivos, personal operativo, su seguridad y salud ocupacional, además de gastos en servicios, mantenimiento y pruebas en laboratorios externos. De igual forma se toma en consideración los gastos fijos de operación y puesta en marcha.

5.2.1 Costos directos de operación

Los costos directos relacionados a la operación del sistema de degradación son los siguientes:

a. Transporte

Por la cercanía de los distribuidores de reactivos y demás material necesario se estima un costo por transporte de un 1 % del valor anual de la totalidad de los reactivos. Además, se considera nulo el costo del transporte de las aguas residuales, producto del sistema de degradación de cianuro, puesto que serán tratadas dentro de la misma empresa.

b. Reactivos químicos

Los reactivos químicos requeridos en el proceso de degradación son: hipoclorito de sodio al 12 %, peróxido de hidrógeno al 30 %, hidróxido de sodio al 50 % y ácido clorhídrico al 17 %. El costo de dichos reactivos se muestra en el cuadro 5.5. Las cotizaciones de estos reactivos fueron brindadas por las empresas MontFerrol, Technodiagnóstica, Electrónica Centroamericana, Audrain & Jiménez, Celco e Importadora Química del Norte.

Cuadro 5.5. Costo anual por reactivo

Reactivo	Cantidad (kg)	Costo venta (USD)	Costo anual total (USD)
Peróxido de Hidrógeno al 30 %	65,00	54,06	1 978
Ácido Clorhídrico al 17 %	22,00	20,95	15
Hipoclorito de Sodio al 12 %	22,00	16,35	17 572
Hidróxido de Sodio al 50 %	30,00	24,75	30
Total			19 595

c. Mano de obra

De acuerdo con la forma de operación del sistema, se estima la mano de obra requerida para manejar las operaciones en los dos reactores y su posterior almacenamiento antes de trasladar el residuo a la planta de tratamiento de la empresa. Para cada uno de los pasos de operación se estima el personal requerido como se muestra en el cuadro 5.6, adicional a este cálculo se debe estimar el pago de cargas sociales.

Cuadro 5.6. Resumen de costo por mano de obra

Funcionario	Cantidad requerida	Salario mensual (USD)	Salario anual (USD)
Operarios	0,5	432	2 592
	Cargas sociales		1 132
Total			3 724

d. Seguridad y salud ocupacional

Dada la alta toxicidad de la mayoría de las sustancias presentes en los sistemas de degradación, se estima, para el rubro de seguridad, un 10 % del total de la mano de obra; de igual forma en lo que se refiere a la salud ocupacional, se estima, también, un 10 % del total de la mano de obra.

e. Costo de Servicios

El costo de los servicios auxiliares incluye únicamente el gasto energético; por la complejidad del proceso. El cálculo de electricidad se estima en un 5 % del costo total de operación.

f. Mantenimiento y Reparaciones

Para que la planta de degradación trabaje en condiciones de operación eficientes, se va a destinar anualmente un 2 % de la inversión de capital fijo, para cubrir los costos de los repuestos y contratos externos.

g. Suministros para las operaciones

Aquí se toman en cuenta, los suministros necesarios para que el proceso trabaje de la mejor manera posible, como son lubricantes, reactivos para análisis químicos, etc. Se contará con un 10 % del costo de mantenimiento y reparaciones, para este fin.

h. Gastos de laboratorio

En el proceso se necesita un laboratorio, donde se realicen constantemente pruebas que demuestren el nivel de degradación de cianuro. Se estima que este rubro representa un 2 % del costo de mano de obra, ya que muchas pruebas pueden efectuarse in situ y el costo de los reactivos para estas pruebas se incluye en los suministros para las operaciones.

5.2.2 Gastos Fijos

Dentro de los gastos fijos por operación encontramos la depreciación del equipo, los intereses generados por la inversión total, los impuestos relacionados a la práctica y seguros adquiridos obligatoriamente en caso de alguna contrariedad o siniestro.

a. Depreciación del Equipo

Se calcula la depreciación al utilizar el método lineal, tomando diez años de vida útil para los equipos, según se constituye en la Ley del Impuesto sobre la Renta en su Anexo 2. El valor de rescate se calcula mediante la resta del valor del equipo al cabo de los diez años, al del valor del equipo en su primer año.

b. Interés sobre la Inversión Total

Se considera una tasa de interés de 12,75 % anual para préstamos en dólares y un plazo de amortización de diez años. Además, de un aporte de la empresa del 20 % sobre la inversión total.

c. Impuestos y Seguros

Se estima un 1 % para el pago de impuestos y un 1 % para el de seguros, de la inversión de capital fijo.

El cuadro 5.7 muestra el resumen de los costos por operación y mantenimiento del sistema de degradación de cianuros.

Cuadro 5.7. Estimación del costo de operación y mantenimiento

Tipo de costo	Aspecto	Costo anual estimado (USD)
Costos directos de operación	Transporte	196
	Reactivos químicos	19 595
	Mano de obra	4 283
	Seguridad	428
	Salud ocupacional	428
	Costos de servicios	4 976
	Mantenimiento y reparaciones	313
	Suministros para las operaciones	32
	Gastos de laboratorio	86
Gastos fijos	Depreciación del equipo	1 279
	Valor de rescate	103
	Interés sobre la inversión	1 595
	Impuestos y seguros	313
Total		33 522

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones respecto de la planta de degradación de cianuros

- El sistema es diseñado para tratar las aguas cianuradas producto de un proceso de recubrimiento de metales. Se determina mediante pruebas de laboratorio la presencia dentro de las líneas de recubrimiento de cianuro de oro-potasio con una concentración de $0,15 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; cianuro de potasio con concentración de $3,00 \times 10^{-6} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; cianuro de cobre (I) con concentración de $2,29 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y cianuro de sodio con concentración de $3,13 \times 10^{-1} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- El proceso de degradación de cianuro más afín al modo de operación de las empresas de galvanoplastia, se puede efectuar mediante oxidación con hipoclorito de sodio al 12 %, o bien, utilizando peróxido de hidrógeno al 30 % como agente oxidante en lugar del hipoclorito, entre otros muchos métodos de degradación. Estos métodos cumplen con gran cantidad de las condiciones expuestas en este estudio, como es el caso del costo, la accesibilidad y facilidad de obtención de dichos reactivos, su fácil manipulación, su pronta respuesta ante los compuestos cianurados (inclusive DAF), sin olvidar, el poco espacio físico requerido para la aplicación de ambos sistemas.
- A pesar de poder realizar la degradación con solo hipoclorito de sodio o peróxido de hidrógeno, se tomó la decisión de diseñar el proceso en conjunto, situación que arroja los mejores resultados de degradación de cianuro, llevando su concentración hasta valores por debajo de los $1,50 \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; mientras que el proceso de degradación que utiliza únicamente el hipoclorito de sodio presenta una concentración final de cianuro de $2,60 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y la degradación con el peróxido de hidrógeno lleva, finalmente, a una concentración de cianuro de $0,37 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Con la puesta en marcha de la planta de degradación de cianuros, los parámetros de DBO y DQO, cumplen con las especificaciones que establece el Ministerio de Ambiente y

Energía (MINAE) para vertidos de aguas en ríos, por otra parte, los sólidos suspendidos requieren sean precipitados y tratados como lodos para su disposición.

- El agua producto del sistema de degradación puede ser vertida en el alcantarillado, ya que cumple con los estándares nacionales, o bien, ser inyectada nuevamente a la planta para cumplir funciones de lavados u otras que no conlleven consumo humano, esto después de un debido proceso de extracción de los sólidos suspendidos mediante la adición de coagulantes, floculantes y finalmente un filtro prensa.
- Mediante el balance de materia se demuestra que el proceso satisface las condiciones necesarias para eliminar del sistema los rastros de las sustancias cianuradas y convertirlas en sustancias menos tóxicas y amigables con el ambiente o al menos más manipulables. Por otro lado, el balance de energía permite demostrar que el sistema satisface su propia demanda energética, de esta forma se evitan gastos adicionales en la instalación de algún sistema enchaquetado o de serpentines.
- Se define el procedimiento para llevar a cabo la degradación del cianuro por medio de la experiencia de laboratorio y la respectiva investigación, que permiten escalar dicho proceso. El procedimiento queda plasmado en el diagrama de flujo.
- Relacionado al flujo promedio de cianuro que se tiene en un proceso de recubrimiento, se definen las dimensiones de los equipos requeridos, de ahí que se obtiene que son necesarios cuatro recipientes contenedores, uno para el peróxido de hidrógeno ($0,01 \text{ m}^3$), otro para el hipoclorito de sodio ($0,05 \text{ m}^3$), uno más para el ácido clorhídrico ($5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) y para el hidróxido de sodio ($5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$), aparte de 3 tanques, 2 con agitación ($0,83 \text{ m}^3$ y $1,00 \text{ m}^3$) y uno de almacenamiento final ($1,00 \text{ m}^3$).
- El sistema se diseña con una vida útil de diez años, según se establece en la Ley del Impuesto sobre la Renta, en su Anexo 2, por lo que para el año 2026 se espera un nuevo estudio para considerar posibles remodelaciones o ajustes.
- Se requiere contar con un personal mínimo de una persona previamente capacitada para que desarrolle labores tanto de operación, como de mantenimiento. Esto debido a que el sistema entrará en operación una vez por día, en un proceso de aproximadamente 4 horas,

con lo que se estima que se puede recurrir a personal con el que ya cuenta la empresa, dándole prioridad al proceso de degradación, pero que bien puede cumplir otras tareas dentro de la empresa.

- Se estima que la inversión de capital fijo sea de 15 633 USD y que los costos por operación y mantenimiento sean de 33 522 USD anuales.

6.2 Recomendaciones respecto de la planta de degradación de cianuros

- Mejorar el sistema de entrada de agua al proceso, mediante un sistema automatizado que controle los flujos de ingreso al sistema de tratamiento, además de que se contemplen las mediciones del caudal como se establece en la normativa nacional.
- Instalación de un filtro al ingreso del sistema, con el fin de eliminar impurezas sólidas que pudiesen entorpecer el proceso de degradación o generar reacciones indeseadas.
- Se debe tener control total del pH (entre 6 y 9) en todo momento del proceso, mediante uso de NaOH al 50 % para la basicidad, o bien, HCl al 18 % para la acidez y así evitar la formación de agentes nocivos como el ácido cianhídrico (HCN) o el cloruro cianógeno (CNCl), gases sumamente mortales para cualquier especie. Por otra parte, el control adecuado en dicho pH facilitaría la formación de la mayoría de los productos propuestos.
- Utilizar un agente catalítico en la oxidación con peróxido de hidrógeno, preferiblemente metales de transición soluble como cobre, vanadio, tungsteno o plata, con concentraciones entre $(5 \text{ a } 50) \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Específicamente se recomienda el uso de $1,00 \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- Utilizando el proceso de degradación mediante uso del hipoclorito de sodio y del peróxido de hidrógeno, se recomienda la adición de reactivos en diferentes tiempos (3600 s mínimo, entre adiciones) y no de forma simultánea, ya que con la adición simultánea reaccionarían entre sí eliminando la posibilidad de degradar el cianuro completamente.

- Controlar las variables que influyen directamente en el tratamiento: pH, tiempo de retención, y temperatura para lograr mayores rendimientos.
- Reutilizar el agua generada dentro del proceso general de la empresa.
- Se recomienda, además, la instalación de la planta de tratamiento en un sitio abierto, para evitar la concentración de gases cianurados, en caso de que se pudiese generar alguno de estos, o bien, un cuarto con ventilación apropiada.
- Exigir a los operarios el cumplimiento de las normas básicas de seguridad que se deben aplicar en este tipo de trabajo, como son: uso de guantes, botas, mascarillas, no comer en los sitios de trabajo, lavarse correctamente las manos después de cada operación en la planta, disponer los materiales de desechos en sitios específicos apropiados.
- Rotulación adecuada y explícita, que indique el alto riesgo de los reactivos que se tratan en la planta, además de los pasos por seguir en caso de contacto con alguno de los reactivos del proceso.
- Una rigurosa capacitación al personal que estará trabajando directa e indirectamente con esta planta.

BIBLIOGRAFÍA

- Alfaro, A. (2007). Manual de almacenamiento, control y desecho de residuos químicos. Serie Química, número 12. Editorial Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.
- Álvarez, R. (2005). Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro. Tesis doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de minas de Oviedo. Oviedo, España.
- Camargo, P. A.; Ossa, C. (2005). Tratamiento de aguas contaminadas con cianuro. Trabajo de investigación para optar al grado de Ingeniero de Procesos. Escuela de Ingeniería, Departamento de ingeniería de procesos, Universidad EAFIT. Medellín, Colombia.
- Candemarin, R., Morales, A. (2004). Tecnologías de restauración de suelos y de aguas subterráneas contaminadas. Centro Regional de Información sobre desastres América Latina y el Caribe. <http://www.crid.or.cr/crid/index.shtml>. Búsqueda realizada el día 6 de mayo de 2010.
- CIMA “La Galvanoplastia” (Marzo, 2009). Protocolo Cianuro de Cobre en polvo. Protocolos CIMA. GenuineBooks. Buenos Aires, Argentina.
- Coto, A. (2011). Entrevista mediante chat electrónico a B.Q. Alberto Coto Grijalba. Químico Laboratorios Lambda. San José, Costa Rica. 23 de Marzo, 2011.
- Departamento de salud y servicios humanos (12 de marzo del 2003). Emergencias causadas por agentes químicos. Centros para el control y la prevención de enfermedades. Atlanta, Georgia, Estados Unidos de América.
- Eldridge, E. (1942). Industrial waste treatment practice. Primera edición. McGraw-Hill Book Company. Nueva York, Estados Unidos.
- Fogler, H. S., (2001). Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. Tercera edición. Pearson Educación de México, S.A. de C.V., Estado de México, México.
- García, R. (1995). Diagnóstico del manejo de residuos de metales pesados en la industria de galvanoplastia. Tesis de licenciatura no publicada. Facultad de Ingeniería, Ingeniería Mecánica, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.

- Gaviria, A. C., Meza L. A. (2006). Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquía y en la planta de beneficio de la empresa Mineros. Red de revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal. Julio, volumen 73, número 149. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- Gil, M. (2005). Procesos de descontaminación de aguas. Primera impresión. Thomson Editores Spain. Madrid, España.
- Higgs, T. (1992). Technical Guide for the Environmental Management of Cyanide in Mining. Technical and Research Committee on Reclamation, Cyanide Subcommittee. Associates Ltd en asociación con EVS Consultants Ltd, ASL Laboratories Ltd, y Gormely Process. Columbia Británica, Canadá.
- Himmelblau, D. (2002). Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química. Sexta edición. Pearson Educación de México, S.A. de C.V., Estado de México, México.
- Incer, A. (1983). Tecnología disponible para el tratamiento de las aguas residuales de las principales industrias costarricenses. Universidad Nacional Autónoma de México. Distrito Federal, México.
- Instituto Internacional para el manejo del Cianuro (Octubre 2009). Definiciones y Siglas. Código Internacional para el Manejo de Cianuro. Washington D. C., Estados Unidos de América.
- Khodadadi, A., Abdolahi, M., Taimoury, P. (2005). Cyanide removal from wastewater of Muteh gold processing plant by hydrogen peroxide. 20° Congreso mundial de minería, 7 – 11 de noviembre 2005, Minería y desarrollo sostenible. Tehran, Iran.
- Laidler, K., Meiser, J. (2003). Físicoquímica. Quinta edición. Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México.
- Lodsdon, M. J.; Kagelstein, K; Mudder, T. I. (2003). El manejo del cianuro en la extracción de Oro. Consejo internacional de metales y medio ambiente. Primera publicación. Ottawa, Ontario, Canadá.

- Marsden, J.; House, I. (2006). The chemistry of gold extraction. Segunda edición. Sociedad de minería, metalurgia y exploración, Inc. Colorado, Estados Unidos.
- McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P. (2002). Operaciones unitarias en Ingeniería Química. Sexta edición. McGraw-Hill Book Company. Querétaro, México.
- Metcalf & Eddy (1998). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Segunda edición. McGraw-Hill Book Company. Nueva York, Estados Unidos.
- Ministerio de Ambiente y Energía (29 de abril de 1998). Reglamento para el Manejo de los Desechos Peligrosos Industriales, Decreto 27001-MINAE. http://www.digeca.go.cr/sites/default/files/27001-reglamento_para_el_manejo_de_los_desechos_peligrosos_industriales.pdf, búsqueda realizada el día 22 de julio de 2015.
- Ministerio de Ambiente y Energía (29 de junio de 1998). Reglamento sobre las características y el listado de los desechos peligrosos industriales, Decreto 27000-MINAE. <http://www.digeca.go.cr/legislacion/decreto-27000-minae-reglamento-caracteristicas-y-listado-de-desechos-peligrosos>, búsqueda realizada el día 22 de julio de 2015.
- Ministerio de Ambiente y Energía (22 de diciembre de 2003). Reglamento de Aprobación y Operación de Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales, Decreto 31545-S-MINAE. http://www.ministeriodesalud.go.cr/sobre_ministerio/do/productos/V_Cont_Abr09_Nov09/Informe%20final%20V%20etapa-2/Proyectos%20adicionales/Anexo%202%20Productos/Anexo%202.A%20productos/Anexo%202.A.4/Base%20Datos%20ambito%20Agua/Marco%20Legal/Decretos%20relacionados/Decreto%20sistemas%20de%20tratamiento%20de%20aguas%20residuales.pdf, búsqueda realizada el día 22 de julio de 2015.
- Ministerio de Ambiente y Energía (19 de marzo de 2007). Reglamento de Vertido y Reuso de aguas residuales, Decreto 33601. http://www.digeca.go.cr/sites/default/files/reglamento_vertido_reuso_aguas_residuales.pdf, búsqueda realizada el día 22 de julio de 2015.

- Ministerio de Ambiente y Energía (13 de julio de 2010). Ley para la gestión integral de Residuos, Ley 8839. http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?param1=NRTC&nValor1=1&nValor2=68300&nValor3=83024&strTipM=TC, búsqueda realizada el día 22 de julio de 2015.
- Ministerio de Hacienda (19 de agosto de 1999). Reglamento de la Ley del Impuesto sobre la Renta, Decreto 18455-H, Anexo 2. www.hacienda.go.cr/centro/datos/Decreto/Decreto-18455-H.doc, búsqueda realizada el día 23 de julio de 2015.
- Ministerio de Trabajo y Seguridad Social (5 de diciembre de 2014). Fijación de Salarios Mínimos para el Sector Privado a partir del 1 de enero de 2015. <http://www.mtss.go.cr/documentos-varios>, búsqueda realizada el día 24 de julio de 2015.
- Ministerio de Salud (30 de octubre de 1973). Ley General de Salud, Ley 5395. http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?param1=NRTC&nValor1=1&nValor2=6581&nValor3=96425&strTipM=TC#upp, búsqueda realizada el día 22 de julio de 2015.
- Nava-Alonso, F., Elorza-Rodríguez, E., Uribe-Salas, A. y Pérez-Garibay, R. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de metalurgia*. Enero-Febrero, volumen 1, número 43. Madrid, España.
- Nemerow, N. (1977). *Aguas residuales industriales*. Primera edición. H. Blume Ediciones. Madrid, España.
- Peters, M., Timmerhaus, K., West, R., Max, P. (2002). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. Quinta edición. McGraw-Hill Book Company. Nueva York, Estados Unidos.
- Seoanez, M. (1998). *Ecología Industrial: Ingeniería medioambiental aplicada a la industria y a la empresa*. Segunda edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España.
- Servicio de agua potable y alcantarillado descentralizado de Los Reyes (2009). *Importancia del agua para la vida*. http://www.sapadlr.gob.mx/portal/index.php?option=com_

contentview=article&id=46&Itemid=56, búsqueda realizada el día 19 de octubre de 2010.

Smith, A., Mudder, T. (2001). The chemistry and treatment of cyanidation wastes. Segunda edición. Mining Journal Books Limited. Londres, Inglaterra, Reino Unido.

Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía (2007). El Cianuro. Informe quincenal de la Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía. Junio, Volumen 1, Número 54. Lima, Perú.

US Environmental Protection Agency (Setiembre 1994). Treatment of cyanide heap leaches and tailings. Oficina de desechos sólidos; Sección de desechos especiales. Reporte técnico, EPA 530-R-94-037, NTISPB94-201837. Washington DC, Estados Unidos de América.

APÉNDICE A
DATOS UTILIZADOS PARA EL DIMENSIONAMIENTO

Cuadro A.1. Primera medición de flujos línea de oro

Corrida	Volumen (m ³)	Tiempo (s)	Flujo (m ³ ·s ⁻¹)
1	0,002	12,50	1,60×10 ⁻⁴
2	0,002	14,00	1,43×10 ⁻⁴
3	0,002	18,94	1,06×10 ⁻⁴
4	0,002	14,12	1,42×10 ⁻⁴
5	0,002	13,96	1,43×10 ⁻⁴

Cuadro A.2. Segunda medición de flujos línea de oro

Corrida	Volumen (ml)	Tiempo (s)	Flujo (m ³ ·s ⁻¹)
1	0,002	14,10	1,42×10 ⁻⁴
2	0,002	14,81	1,35×10 ⁻⁴
3	0,002	13,13	1,53×10 ⁻⁴
4	0,002	15,22	1,31×10 ⁻⁴
5	0,002	14,50	1,38×10 ⁻⁴

Cuadro A.3. Tercera medición de flujos línea de oro

Corrida	Volumen (ml)	Tiempo (s)	Flujo (m ³ ·s ⁻¹)
1	0,001	16,54	6,00×10 ⁻⁵
2	0,001	17,20	5,80×10 ⁻⁵
3	0,001	17,13	5,80×10 ⁻⁵
4	0,001	16,61	5,80×10 ⁻⁵
5	0,001	17,14	6,00×10 ⁻⁵

Cuadro A.4. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias que participan del proceso

Compuesto	Fórmula molecular	Peso Molar (kg·mol ⁻¹)	Concentración (×10 ⁻³ kg·m ⁻³)	Densidad (kg·m ⁻³)	Entalpía de formación estándar (×10 ⁵ J·mol ⁻¹)
Cianuro de oro- potasio	KAu(CN) ₂	0,289	0,147	3450	1,172
Complejo cianuro de cobre (I)	[Cu(CN) ₂] ⁻	0,116	2296,8	1013	3,153

Cuadro A.4. (Continuación). Propiedades fisicoquímicas de las sustancias que participan en el proceso

Compuesto	Fórmula molecular	Peso Molar (kg·mol ⁻¹)	Concentración (×10 ⁻³ kg·m ⁻³)	Densidad (kg·m ⁻³)	Entalpía de formación estándar (×10 ⁵ J·mol ⁻¹)
Cianuro de potasio	KCN	0,066	0,003	1520	-23,081
Cianuro de sodio	NaCN	0,049	313,2	1937	-0,898
Hipoclorito de sodio	NaOCl	0,074	0,012	1220	-1,070
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	0,034	0,030	1460	-1,878
Hidróxido de sodio	NaOH	0,040	0,050	1530	-4,696
Ácido clorhídrico	HCl	0,036	216000	1100	-1,668
Agua	H ₂ O	0,018	-	1000	-2,858

Cuadro A.5. Constantes fisicoquímicas de los productos y subproductos dados durante el proceso

Compuesto	Fórmula Molecular	Peso Molar (kg·mol ⁻¹)	Densidad (kg·m ⁻³)	Entalpía de formación estándar (×10 ⁵ J·mol ⁻¹)
Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH) ₂	0,0975	3370	-4,599
Hidróxido de oro-potasio	KAu(OH) ₂	0,271	2779	-7,124
Hidróxido de potasio	KOH	0,057	2044	-27,23
Cianato de sodio	NaOCN	0,065	1937	1,747
Cloruro de sodio	NaCl	0,058	2165	-4,071
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	0,084	2159	-11,31
Nitrógeno	N ₂	0,028	1250	0
Ácido nitroso	HNO ₂	0,047	1000	-1,252
Ácido nítrico	HNO ₃	0,063	1500	-2,074

Cuadro A.6. Condiciones másicas de las corrientes de entrada, reactor 1, primera parte

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición, x	Volumen (m ³)
NaOCl	R	73,10	3,86	$3,86 \times 10^{-2}$	$4,46 \times 10^{-3}$
H ₂ O	R	1818,67	96,14	$9,61 \times 10^{-1}$	$3,27 \times 10^{-2}$
NaOH	B	0,96	40,78	$4,08 \times 10^{-1}$	$2,50 \times 10^{-5}$
H ₂ O	B	1,39	59,22	$5,92 \times 10^{-1}$	$2,50 \times 10^{-5}$
[Cu(CN) ₂] ⁻	C	$9,03 \times 10^{-2}$	$3,96 \times 10^{-4}$	$3,96 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-5}$
NaCN	C	$5,33 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-6}$
KAu(CN) ₂	C	$1,99 \times 10^{-4}$	$8,73 \times 10^{-7}$	$8,73 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{-8}$
KCN	C	$7,00 \times 10^{-6}$	$3,07 \times 10^{-8}$	$3,07 \times 10^{-10}$	$3,20 \times 10^{-9}$
H ₂ O	C	22797,10	99,99	$9,99 \times 10^{-1}$	0,410

Cuadro A.7. Condiciones energéticas de las corrientes de entrada, reactor 1, parte a

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
NaOCl	R	$-7,82 \times 10^6$
H ₂ O	R	$-5,20 \times 10^8$
NaOH	B	$-4,49 \times 10^5$
H ₂ O	B	$-3,97 \times 10^5$
[Cu(CN) ₂] ⁻	C	$+3,17 \times 10^4$
NaCN	C	$-4,78 \times 10^3$
KAu(CN) ₂	C	$+2,30 \times 10^1$
KCN	C	$-1,60 \times 10^1$
H ₂ O	C	$-6,51 \times 10^9$
Calor total		$-7,04 \times 10^9$

Cuadro A.8. Condiciones de diseño

	Operación	Valor de A	Valor de B	Diseño
Temperatura (K)	298,15	-100	250	394,26
Presión (Pa)	101325	-100	50	349571,24

Cuadro A.9. Costo de reactivos por punto de venta

Producto	Audrain & Jiménez	Laboratorios Químicos Arvi (Celco)	Mont Ferrol	Tecno Diagnóstica	Electrónica CA	Importadora Química del Norte
Sulfato de hierro (II) 7H₂O	Conc: 99,5% ACS			Conc: 99% ACS	Conc: ≥99%	Conc: 99% ACS
	Precio: \$22,51	-	-	Precio: \$17,87	Precio: \$97,74	Precio: \$15,97
	Cantidad: 500 g			Cantidad: 500 g	Cantidad: 1 kg	Cantidad: 25 kg
Cloruro de hierro (III)	Conc: 97%				Conc: 97%	
	Precio: \$45,32	-	-	-	Precio: \$103,41	-
	Cantidad: 500 g				Cantidad: 1 kg	
Peróxido de Hidrógeno		Conc: 30%		Conc: 30% ACS	Conc: 30% ACS	Conc: 35% ACS
	-	Precio: \$168,15	-	Precio: \$14,5	Precio: \$17,45	Precio: \$54,06
		Cantidad: 60 kg		Cantidad: 500 ml	Cantidad: 1 L	Cantidad: 65 kg
Hipoclorito de sodio		Conc: 12%				Conc: 12%
	-	Precio: \$29,91	-	-	-	Precio: \$16,35
		Cantidad: 19,85 L				Cantidad: 22 kg
Ácido Clorhídrico			Conc: 6 mol/L	Conc: ACS		Conc: 32%
	-	-	Precio: \$42,04	Precio: \$30,86	-	Precio: \$20,95
			Cantidad: 1L	Cantidad: 2,5 L		Cantidad: 22 kg
Hidróxido de sodio	Conc: 99%	Conc: 99%		Conc: 98%	Conc: 98%	Conc: 50%
	Precio: \$10,76	Precio: \$55,83	-	Precio: \$20,10	Precio: \$24,11	Precio: \$24,75
	Cantidad: 1 L	Cantidad: 22 kg		Cantidad: 1 kg	Cantidad: 1 kg	Cantidad: 30 kg

Cuadro A.10. Costo de equipo de instrumentación y control

Equipo	Cantidad	Costo (USD·unidad ⁻¹)	Costo (USD)
Potenciómetro	1	1000	1000
Colorímetro y reactivos	1	665	665
Controlador de pH	2	1305	2610
Electrodo pH	2	168	336
Controlador de redox	2	1261	2522
Electrodo oxidación reducción	4	200	800
Equipo de seguridad diverso	2	105	210
Filtro de agua	4	94	374
Total (\$)			8520

Cuadro A.11. Costo de equipo general, requerido en el proceso de degradación, por sitio de venta

Equipo	Costo (USD)	Detalle	Lugar
Tanque de agua	124	450 L, HDPE	Súper Ferretería EPA
Tanque de agua	154	750 L, HDPE	Súper Ferretería EPA
Tanque de agua	140	750 L, HDPE, tricapa	La casa del tanque
Tanque de agua	126	750 L, HDPE, bicapa	La casa del tanque
Tanque de agua	100	450 L, HDPE	La casa del tanque
Tanque de agua	152	750 L, HDPE	Rotoplas
Recipiente para líquidos	24	55 L, HDPE	La casa del tanque
Bomba	22	4000 L/h, ½ HP	La casa del tanque
Bomba	435	8000 L/h, 1 HP	La casa del tanque
Válvula solenoide	248	½ in, 300 lbp, bronce	SETEC
Válvula solenoide	37	24 V, estándar, 15-150 lbp	Durman Esquivel
Válvula compuerta	360	2 in, hierro fundido	Durman Esquivel
Válvula compuerta	2	2 in, PVC	Súper Ferretería EPA
Válvula compuerta	50	4 in, PVC	Súper Ferretería EPA
Agitador industrial	4667	2 HP	Lightnin Mixers
Agitador industrial	36	0,5 HP	Ceres
Manómetro	20	0 a 100 psi	Central de mangueras
Manómetro	30	0 a 100 psi	SCM
Termómetro	147	0 a 260 C	SCM
Termómetro	23	0 a 200 C	Tubocobre
Manómetro	10	0 a 60 psi	Tubocobre
Acoples	1	1/2 – 1/4	Tubocobre
Válvula de alivio	118	150 lb	Tubocobre
Válvula de bola	32	1 ½	Tubocobre
Codo	9	1 ½, 90°	Tubocobre
Tubería	129	Ced 40, 1 ½	Tubocobre

APÉNDICE B
RESULTADOS DEL DIMENSIONAMIENTO

Cuadro B.1. Condiciones de flujos

Línea de recubrimiento	Flujo, Q (m ³ ·s ⁻¹)
Oro	1,12×10 ⁻⁴
Cobre	1,31×10 ⁻⁷

Cuadro B.2. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 1, parte a

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición, x	Volumen (m ³)
H ₂ O	L	2,46×10 ⁴	100	1	4,43×10 ⁻¹
NaOCN	F	1,01	1,36	1,36×10 ⁻²	3,39×10 ⁻⁵
NaCl	F	73,02	98,47	9,85×10 ⁻¹	1,97×10 ⁻³
Cu(OH) ₂	F	5,32×10 ⁻¹	7,17×10 ⁻²	7,17×10 ⁻⁴	1,54×10 ⁻⁶
NaOH	F	3,65×10 ⁻²	4,92×10 ⁻²	4,92×10 ⁻⁴	9,54×10 ⁻⁷
KAu(OH) ₂	F	1,10×10 ⁻⁵	1,48×10 ⁻⁵	1,48×10 ⁻⁷	1,07×10 ⁻⁸
KOH	F	7,00×10 ⁻⁶	9,44×10 ⁻⁶	9,44×10 ⁻⁸	1,95×10 ⁻⁹
[Cu(CN) ₂] ⁻	F	3,71×10 ⁻²	0,05	5,00×10 ⁻⁴	4,23×10 ⁻⁶
NaCN	F	0	0	0	0
KAu(CN) ₂	F	1,88×10 ⁻⁴	3,00×10 ⁻⁴	3,00×10 ⁻⁶	1,86×10 ⁻⁸
KCN	F	0	0	0	0

Cuadro B.3. Condiciones másicas de entrada, reactor 1, parte b

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición, x	Volumen (m ³)
H ₂ O ₂	P	24,86	24,88	0,25	5,80×10 ⁻⁴
H ₂ O	P	75,06	75,12	0,75	1,35×10 ⁻³
NaOH	H	0,96	40,78	0,41	2,50×10 ⁻⁵
H ₂ O	H	1,39	59,22	0,59	2,50×10 ⁻⁵
NaOCN	T	1,01	4,10×10 ⁻³	4,10×10 ⁻⁵	3,39×10 ⁻⁵
[Cu(CN) ₂] ⁻	T	3,71×10 ⁻²	1,51×10 ⁻⁴	1,51×10 ⁻⁶	4,23×10 ⁻⁶
KAu(CN) ₂	T	1,88×10 ⁻⁴	7,64×10 ⁻⁷	7,64×10 ⁻⁹	1,86×10 ⁻⁸
H ₂ O	T	2,46×10 ⁴	99,99	9,99×10 ⁻¹	4,43×10 ⁻¹

Cuadro B.4. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 1, parte b

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición, x	Volumen (m ³)
H ₂ O	M	2,47×10 ⁴	100	1	4,44×10 ⁻¹
NaOCN	S	25,917	96,31	9,63×10 ⁻¹	8,69×10 ⁻⁴
NaOH	S	9,56×10 ⁻¹	3,55	3,55×10 ⁻²	2,60×10 ⁻⁵
Cu(OH) ₂	S	3,71×10 ⁻²	1,38×10 ⁻¹	1,38×10 ⁻³	1,07×10 ⁻⁶
KAu(OH) ₂	S	1,88×10 ⁻⁴	7,00×10 ⁻⁴	7,00×10 ⁻⁶	1,83×10 ⁻⁸

Cuadro B.5. Condiciones másicas de las corrientes de entrada, reactor 2, parte a

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición (x)	Volumen (m ³)
NaOCl	D	88,17	4,34	4,34×10 ⁻²	5,38×10 ⁻³
H ₂ O	D	1944,37	95,66	9,57×10 ⁻¹	3,95×10 ⁻²
HCl	A	0,30	11,88	1,19×10 ⁻¹	9,55×10 ⁻⁶
H ₂ O	A	2,22	88,12	8,81×10 ⁻¹	4,00×10 ⁻⁵
NaOCN	G	27,19	0,11	1,10×10 ⁻³	9,12×10 ⁻⁴
H ₂ O	G	2,47×10 ⁴	99,89	9,98×10 ⁻¹	4,44×10 ⁻¹

Cuadro B.6. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 2, parte a

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición (x)	Volumen (m ³)
NaCl	E	88,51	3,31×10 ⁻¹	3,31×10 ⁻³	2,39×10 ⁻³
N ₂	E	12,79	4,78×10 ⁻²	4,78×10 ⁻⁴	2,97×10 ⁻⁴
NaHCO ₃	E	3,12×10 ⁻¹	1,20×10 ⁻³	1,20×10 ⁻⁵	1,21×10 ⁻⁵
NaOCN	E	12,83	4,80×10 ⁻²	4,8×10 ⁻⁴	4,31×10 ⁻⁴
H ₂ O	E	2,66×10 ⁴	99,57	9,96×10 ⁻¹	4,79×10 ⁻¹

Cuadro B.7. Condiciones másicas de las corrientes de entrada, reactor 2, parte b

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición (x)	Volumen (m ³)
H ₂ O ₂	O	107,31	24,88	2,49×10 ⁻¹	2,50×10 ⁻³
H ₂ O	O	323,94	75,12	7,51×10 ⁻¹	5,83×10 ⁻³
HCl	I	0,30	11,88	1,19×10 ⁻¹	9,55×10 ⁻⁶
H ₂ O	I	2,22	88,12	8,81×10 ⁻¹	4,00×10 ⁻⁵
NaOCN	K	12,84	4,80×10 ⁻²	4,80×10 ⁻⁴	4,31×10 ⁻⁴
H ₂ O	K	2,66×10 ⁴	99,95	9,99×10 ⁻¹	4,79×10 ⁻¹

Cuadro B.8. Condiciones másicas de las corrientes de salida, reactor 2, parte b

Compuesto	Corriente	Cantidad de sustancia (mol)	Porcentaje (%)	Composición (x)	Volumen (m ³)
HCl	Z	2,99×10 ⁻¹	1,11×10 ⁻³	1,11×10 ⁻⁵	9,90×10 ⁻⁶
NaHCO ₃	Z	12,83	4,74×10 ⁻²	4,74×10 ⁻⁴	4,99×10 ⁻⁴
HNO ₂	Z	39,93	1,47×10 ⁻¹	1,47×10 ⁻³	1,88×10 ⁻³
HNO ₃	Z	68,79	2,54×10 ⁻¹	2,54×10 ⁻³	2,89×10 ⁻³
H ₂ O	Z	2,69×10 ⁴	99,55	9,96×10 ⁻¹	4,85×10 ⁻¹

Cuadro B.9. Condiciones energéticas de salida, reactor 1, parte a

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
H ₂ O	L	-7,04×10 ⁹
NaOCN	F	+1,76×10 ⁵
NaCl	F	-2,97×10 ⁷
Cu(OH) ₂	F	-2,45×10 ⁴
NaOH	F	-1,71×10 ⁴
KAu(OH) ₂	F	-7,80
KOH	F	-2,10×10 ¹
[Cu(CN) ₂] ⁻	F	+1,17×10 ⁴
NaCN	F	0
KAu(CN) ₂	F	+2,20×10 ⁻³
KCN	F	0
Calor total		-7,06×10⁹

Cuadro B.10. Condiciones de las corrientes de entrada, reactor 1, parte b

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
H ₂ O ₂	P	-4,67×10 ⁶
H ₂ O	P	-2,14×10 ⁷
NaOH	H	-4,49×10 ⁵
H ₂ O	H	-3,97×10 ⁵
NaOCN	T	+1,76×10 ⁵
[Cu(CN) ₂] ⁻	T	+1,17×10 ⁴
KAu(CN) ₂	T	+2,20×10 ¹
H ₂ O	T	-7,04×10 ⁹
Calor total		-7,06×10⁹

Cuadro B.11. Condiciones de las corrientes de salida, reactor 1, parte b

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
H ₂ O	M	-7,06×10 ⁹
NaOCN	S	+4,52×10 ⁶
NaOH	S	-4,49×10 ⁵
Cu(OH) ₂	S	-1,71×10 ⁴
KAu(OH) ₂	S	1,30×10 ²
Calor total		-7,05×10⁹

Cuadro B.12. Condiciones de las corrientes de entrada, reactor 2, parte a

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
NaOCl	D	-9,43×10 ⁶
H ₂ O	D	-5,56×10 ⁸
HCl	A	-5,00×10 ⁴
H ₂ O	A	-6,34×10 ⁵
NaOCN	G	+4,53×10 ⁶
H ₂ O	G	-7,06×10 ⁹
Calor total		-7,62×10⁹

Cuadro B.13. Condiciones de las corrientes de salida, reactor 2, parte a

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
NaCl	E	$-3,60 \times 10^7$
N ₂	E	0
NaHCO ₃	E	$-3,53 \times 10^5$
NaOCN	E	$+2,24 \times 10^6$
H ₂ O	E	$-7,61 \times 10^9$
Calor total		$-7,64 \times 10^9$

Cuadro B.14. Condiciones de las corrientes de entrada, reactor 2, parte b

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
H ₂ O ₂	O	$-2,02 \times 10^7$
H ₂ O	O	$-9,26 \times 10^7$
HCl	I	$-5,00 \times 10^4$
H ₂ O	I	$-6,35 \times 10^5$
NaOCN	K	$+2,24 \times 10^6$
H ₂ O	K	$-7,61 \times 10^9$
Calor total		$-7,72 \times 10^9$

Cuadro B.15. Condiciones de las corrientes de salida, reactor 2, parte b

Compuesto	Corriente	Calor de formación (J)
HCl	Z	$-5,00 \times 10^4$
NaHCO ₃	Z	$-1,45 \times 10^7$
HNO ₂	Z	$-4,99 \times 10^6$
HNO ₃	Z	$-1,43 \times 10^7$
H ₂ O	Z	$-7,71 \times 10^9$
Calor total		$-7,74 \times 10^9$

Cuadro B.16. Resumen general de las condiciones en las corrientes

Corriente	Masa (mol)	Energía (J)
R	1891,77	$-5,28 \times 10^8$
B	2,34	$-8,45 \times 10^5$
C	22797,24	$-6,52 \times 10^9$
L	24617,20	$-7,04 \times 10^9$
F	74,16	$-2,96 \times 10^7$
H	2,34	$-8,46 \times 10^5$
P	99,42	$-2,61 \times 10^7$
T	24618,25	$-7,04 \times 10^9$
M	24693,60	$-7,06 \times 10^9$
S	26,91	$4,06 \times 10^6$
A	2,52	$-6,84 \times 10^5$
D	2032,54	$-5,65 \times 10^8$
G	24719,50	$-7,05 \times 10^9$
E	26754,60	$-7,65 \times 10^9$
I	2,52	$-6,84 \times 10^5$
O	431,25	$-1,16 \times 10^8$
K	26652,98	$-7,61 \times 10^9$
Z	27086,76	$-7,74 \times 10^9$

Cuadro B.17. Características en reactores

Reactor	Tiempo de retención, t_r (s)	Volumen mínimo, V_{\min} (m ³)	Volumen máximo, V_{\max} (m ³)
1	3485,85	0,45	0,81
2	3785,66	0,54	1,00

APÉNDICE C

MUESTRA DE CÁLCULO

C.1 Cálculo del caudal promedio teórico línea de oro

Para el cálculo del caudal promedio teórico se utiliza la ecuación C.1:

$$Q_{prom,Au} = \frac{\sum Q_1 + \sum Q_2 + \sum Q_3}{3} \quad (C.1)$$

$$Q_{prom,Au} = \frac{1,39 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} + 1,40 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} + 5,88 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}}{3} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

Los datos utilizados para el cálculo del flujo promedio en la línea de oro se presentan en el Cuadro 5.1, Filas 2 a 4, Columna 2.

Los resultados se muestran en el Cuadro B.1., Fila 2, Columna 2.

C.2 Cálculo del caudal promedio teórico línea de cobre

Para el cálculo del caudal promedio teórico se utiliza la ecuación C.2:

$$Q_{prom,Cu} = 26 \frac{\text{estañones}}{\text{año}} \quad (C.2)$$

$$Q_{prom,Cu} = 26 \frac{\text{estañones}}{\text{año}} \left(\frac{158,98\text{L}}{1\text{estañón}} \right) \left(\frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} \right) \left(\frac{1\text{año}}{365\text{días}} \right) \left(\frac{1\text{día}}{24\text{h}} \right) \left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \right)$$

$$Q_{prom,Cu} = 1,31 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$$

Los resultados se muestran en el Cuadro B.1., Fila 2, Columna 2.

C.3 Cálculo del hipoclorito de sodio necesario para degradar 1 kg de cianuro

Para el cálculo del hipoclorito de sodio necesario para degradar 1 kg de cianuro, se utiliza la ecuación C.3 que se muestra a continuación:

$$\text{kgNaOCl}/\text{kgCN}^- = \frac{V_{\text{NaOClreq}}}{\rho_{\text{NaOCl}}} \quad (\text{C.3})$$

$$\begin{aligned} \text{kgNaOCl}/\text{kgCN}^- &= \frac{26,8 \text{ ml}}{1,22 \text{ g/ml}} \\ \text{kgNaOCl}/\text{kgCN}^- &= 32,70 \text{ kgNaOCl}/\text{kgCN}^- \end{aligned}$$

Los datos utilizados para los cálculos del hipoclorito de sodio son los que se encuentran tabulados en los Cuadros A.1., A.2., A.3., Filas 2 a 5, Columna 2; además de los tabulados en los Cuadros A.7., A.8., A.9., Filas 2 a 5, Columna 4, para el volumen de reactivo utilizado; Cuadro A.12., Fila 6, Columna 5 para la densidad del hipoclorito de sodio al 12 %.

Los resultados para los cálculos del hipoclorito de sodio necesario para degradar 1 kg de cianuro son los que se encuentran tabulados en los Cuadros A.1., A.2., A.3., Filas 2 a 5, Columna 3; también los Cuadros A.7., A.8., A.9., Filas 2 a 5, Columna 5.

C.4 Cálculo del peróxido de hidrógeno necesario para degradar 1 kg de cianuro

Para el cálculo del peróxido de hidrógeno necesario para degradar 1 kg de cianuro, se utiliza la ecuación C.4 que se muestra a continuación:

$$\text{kgH}_2\text{O}_2/\text{kgCN}^- = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2\text{req}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (\text{C.4})$$

$$\begin{aligned} \text{kgH}_2\text{O}_2/\text{kgCN}^- &= \frac{9,3 \text{ ml}}{1,46 \text{ g/ml}} \\ \text{kgH}_2\text{O}_2/\text{kgCN}^- &= 13,6 \text{ kgH}_2\text{O}_2/\text{kgCN}^- \end{aligned}$$

Los datos utilizados para los cálculos del peróxido de hidrógeno son los que se encuentran tabulados en los Cuadros A.4., A.5., A.6., Filas 2 a 5, Columna 2; además de los tabulados en los Cuadros A.7., A.8., A.9., Filas 2 a 5, Columna 2, para el volumen de reactivo utilizado; Cuadro A.12., Fila 7, Columna 5 para la densidad del peróxido de hidrógeno al 30 %.

Los resultados para los cálculos del peróxido de hidrógeno necesario para degradar 1 kg de cianuro son los que se encuentran tabulados en los Cuadros A.4., A.5., A.6., Filas 2 a 5, Columna 3; también los Cuadros A.7., A.8., A.9., Filas 2 a 5, Columna 3.

C.5 Balance de materia

Para el cálculo del balance de materia se utiliza la ecuación C.5 que se convierte en la ecuación C.6 gracias a las características del sistema:

$$\textit{Acumulación} = \textit{Entradas al sistema} - \textit{Salidas del sistema} + \textit{Generación} - \textit{Consumo} \quad (\text{C.5})$$

$$\textit{Entradas al sistema} = \textit{Salidas del sistema} \quad (\text{C.6})$$

$$R + B + C = L + F$$

$$1891,77 \text{ mol} + 2,34 \text{ mol} + 22797,24 \text{ mol} - 24617,20 \text{ mol} = F$$

$$F = 74,16 \text{ mol}$$

Los datos utilizados para los balances generales de materia se encuentran en el Cuadro B.16, Filas 2 a 18, Columna 2.

C.4 Cálculo de composiciones

Para el cálculo de las composiciones utilizadas en los balances se utiliza la ecuación C.7:

$$x_i^Y = \frac{n_i^Y}{Y} \quad (C.7)$$

$$x_{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}^C = \frac{9,04 \times 10^{-2} \text{ mol}}{22797,24 \text{ mol}} = 3,96 \times 10^{-6}$$

Los datos utilizados para los cálculos de las composiciones son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.14., Filas 2 a 9, Columna 3 para el ingreso de reactivos al sistema (Reactor 1, Parte a); Cuadro B.3., Filas 2 a 8, Columna 3 para la parte b del primer reactor; Cuadro B.5., Filas 2 a 6, Columna 3 para el segundo reactor en su primera parte y Cuadro B.7., para la última Sección del proceso, Filas 2 a 6, Columna 3. Cuadro B.2., Filas 2 a 11, Columna 3 para el primer reactor en su primera parte; Cuadro B.4., Filas 2 a 5, Columna 3 para la segunda parte del primer reactor; Cuadro B.6., Filas 2 a 5, Columna 3 para la primera parte del segundo reactor; Cuadro B.8., Filas 2 a 5, Columna 3 para la segunda parte del segundo reactor, que son los correspondientes a la cantidad de sustancia.

Los moles totales por corriente están tabulados en el Cuadro B.16., Filas 2 a 18, Columna 2.

Los resultados para los cálculos de las composiciones son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.14., Filas 2 a 9, Columna 5; Cuadro B.3., Filas 2 a 8, Columna 5; Cuadro B.5., Filas 2 a 6, Columna 5; y Cuadro B.7., Filas 2 a 6, Columna 5. Cuadro B.2., Filas 2 a 11, Columna 5; Cuadro B.4., Filas 2 a 5, Columna 5; Cuadro B.6., Filas 2 a 5, Columna 5; Cuadro B.8., Filas 2 a 5, Columna 5.

C.5 Balance de energía

Para el cálculo del Balance de Energía se utiliza la ecuación C.8 que se convierte en la ecuación C.9, gracias a las características del sistema:

$$\begin{aligned} \textit{Acumulación} \\ \textit{de energía} \end{aligned} = \begin{aligned} \textit{Entrada de} \\ \textit{energía al} \\ \textit{sistema} \end{aligned} - \begin{aligned} \textit{Salida de} \\ \textit{energía del} \\ \textit{sistema} \end{aligned} + \begin{aligned} \textit{Generación} \\ \textit{de energía} \end{aligned} - \begin{aligned} \textit{Consumo} \\ \textit{de energía} \end{aligned} \quad (C.8)$$

$$Q = \Delta H = \Delta H_{\text{Productos}} - \Delta H_{\text{Reactivos}} = \sum n_i \Delta \hat{H}_i^\circ |_{\text{Productos}} - \sum n_i \Delta \hat{H}_i^\circ |_{\text{Reactivos}} \quad (\text{C.9})$$

$$Q_{1,a} = -7,06 \times 10^9 \text{ J} - -7,04 \times 10^9 \text{ J} = -2,13 \times 10^7 \text{ J}$$

Los datos utilizados para los balances generales de energía se encuentran en el Cuadro B.16, Filas 2 a 18, Columna 3.

C.6 Cálculo de calor de formación

Para el cálculo del calor de formación utilizado en los balances de energía se utiliza la ecuación C.10:

$$Q_{f_i} = n_i \cdot \Delta \hat{H}_{f_i}^\circ \quad (\text{C.10})$$

$$Q_{f_{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}}^c = 9,04 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot 315330 \text{ J/mol} = +31750 \text{ J}$$

Los datos utilizados para los cálculos de las composiciones son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.14., Filas 2 a 9, Columna 3 para el ingreso de reactivos al sistema (Reactor 1, Parte a); Cuadro B.3., Filas 2 a 8, Columna 3 para la parte b del primer reactor; Cuadro B.5., Filas 2 a 6, Columna 3 para el segundo reactor en su primera parte; y Cuadro B.7., para la última Sección del proceso, Filas 2 a 6, Columna 3. Cuadro B.2., Filas 2 a 11, Columna 3 presenta los datos de salida para el primer reactor en su primera parte; Cuadro B.4., Filas 2 a 5, Columna 3 segunda parte del primer reactor para las corrientes de salida; Cuadro B.6., Filas 2 a 5, Columna 3 para la primera parte del segundo reactor; Cuadro B.8., Filas 2 a 5, Columna 3 para la segunda parte del segundo reactor, que son los correspondientes a la cantidad de sustancia.

Las entalpías de formación estándar se encuentran tabuladas en el Cuadro A.12., Filas 2 a 9, Columna 6 en el caso de los compuestos y reactivos que ingresan inicialmente al

sistema; para el caso de los subproductos y productos que se dan a lo largo de todo proceso se presentan los datos de entalpías de formación estándar tabulados en el Cuadro A.13, Filas 2 a 9, Columna 5.

Los resultados para los cálculos de las composiciones son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.15., Filas 2 a 9, Columna 3; Cuadro B.9., Filas 2 a 8, Columna 3; Cuadro B.10., Filas 2 a 6, Columna 3; y Cuadro B.11., Filas 2 a 6, Columna 3. Cuadro B.12., Filas 2 a 11, Columna 3; Cuadro B.13., Filas 2 a 5, Columna 3; Cuadro B.14., Filas 2 a 5, Columna 3; Cuadro B.15., Filas 2 a 5, Columna 3.

C.7 Temperatura de diseño

Para el cálculo de la temperatura de diseño se utiliza la ecuación C.11:

$$T_{diseño} = T_{operación} \cdot \left(1 + \frac{A}{100}\right) + B \quad (C.11)$$

$$T_{diseño} = 77^{\circ}\text{F} \cdot \left(1 + \frac{-100}{100}\right) + 250$$

$$T_{diseño} = 250^{\circ}\text{F} = 394,24 \text{ K}$$

Los datos utilizados para la temperatura de diseño son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.16., Fila 2, Columna 2; además de los tabulados en el Cuadro A.16., Fila 2, Columnas 3 y 4, para los valores de A y B, respectivamente.

Los resultados para los cálculos de la temperatura de diseño son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.16., Fila 2, Columna 5.

C.8 Presión de diseño

Para el cálculo de la presión de diseño se utiliza la ecuación C.12:

$$P_{diseño} = P_{operación} \cdot \left(1 + \frac{A}{100}\right) + B \quad (C.12)$$

$$P_{diseño} = 14,7 \text{ psi} \cdot \left(1 + \frac{-100}{100}\right) + 50$$

$$P_{diseño} = 50 \text{ psi} = 344737,95 \text{ Pa}$$

Los datos utilizados para la temperatura de diseño son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.16., Fila 3, Columna 2; además de los tabulados en el Cuadro A.16., Fila 3, Columnas 3 y 4, para los valores de A y B, respectivamente.

Los resultados para los cálculos de la temperatura de diseño son los que se encuentran tabulados en el Cuadro A.16., Fila 3, Columna 5.

C.9 Capacidad máxima reactor 1

Para la capacidad volumétrica máxima del reactor 1 se utiliza la ecuación C.13:

$$C_{m\acute{a}x,1} = Q \cdot \left(\frac{t_{retención}}{60}\right) \quad (C.13)$$

$$C_{m\acute{a}x,1} = 4,05 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{h} \cdot \left(\frac{120}{60}\right)$$

$$C_{m\acute{a}x,1} = 0,81 \text{ m}^3$$

El dato del volumen máximo para el primer reactor se encuentra tabulado en el Cuadro B.17., Fila 2, Columna 4.

C.10 Capacidad mínima reactor 1

Para el volumen mínimo que ingresa al reactor 1 se utiliza la ecuación C.14:

$$C_{\min,1} = V_R + V_B + V_C + V_P + V_H \quad (\text{C.14})$$

$$C_{\min,1} = 3,72 \times 10^{-2} \text{ m}^3 + 5,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3 + 4,10 \times 10^{-1} \text{ m}^3 + 9,30 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$C_{\min,1} = 0,45 \text{ m}^3$$

El dato del volumen mínimo para el primer reactor se encuentra tabulado en el Cuadro B.17., Fila 2, Columna 3.

C.11 Capacidad máxima reactor 2

Para la capacidad volumétrica máxima del reactor 2 se utiliza la ecuación C.15:

$$C_{\max,1} = Q \cdot \left(\frac{t_{\text{retención}}}{60} \right) \quad (\text{C.15})$$

$$C_{\max,1} = 5,02 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{h} \cdot \left(\frac{120}{60} \right)$$

$$C_{\max,2} = 1,00 \text{ m}^3$$

El dato del volumen máximo para el segundo reactor se encuentra tabulado en el Cuadro B.17., Fila 3, Columna 4.

C.12 Capacidad mínima reactor 2

Para el volumen mínimo que ingresa al reactor 2 se utiliza la ecuación C.16:

$$C_{\min,2} = V_G + V_A + V_D + V_K + V_O + V_Z \quad (\text{C.16})$$

$$C_{\min,2} = 4,45 \times 10^{-1} \text{ m}^3 + 5,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3 + 4,49 \times 10^{-2} \text{ m}^3 + 3,55 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$+ 8,33 \times 10^{-3} \text{ m}^3 + 1,11 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$C_{\text{mín},2} = 5,45 \times 10^{-1} \text{ m}^3$$

El dato de la capacidad mínima para el segundo reactor se encuentra tabulado en el Cuadro B.17., Fila 3, Columna 3.

C.13 Tiempo de retención real en el reactor 1

Para el cálculo del tiempo de retención en el reactor 1 se utiliza la ecuación C.17:

$$t_{r_1} = V_{CN_1} \cdot \frac{t_{rxn}}{V_{CNrxn}} \quad (\text{C.17})$$

$$t_{r_1} = 4,10 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot 8500 \text{ S/m}^3$$

$$t_{r_1} = 3485,85 \text{ s}$$

Los resultados para el tiempo de retención del primer reactor se muestran en el Cuadro B.17., Fila 2, Columna 2.

C.14 Tiempo de retención real en el reactor 2

Para el cálculo del tiempo de retención en el reactor 1 se utiliza la ecuación C.18:

$$t_{r_2} = V_{CN_2} \cdot \frac{t_{rxn}}{V_{CNrxn}} \quad (\text{C.18})$$

$$t_{r_2} = 4,44 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \cdot 8500 \text{ S/m}^3$$

$$t_{r_2} = 3785,66 \text{ s}$$

Los resultados para el tiempo de retención del segundo reactor se muestran en el Cuadro B.17., Fila 3, Columna 2.

C.15 Dimensionamiento de los reactores

Para el cálculo del diámetro de los reactores se utiliza la ecuación C.19:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot C_{m\acute{a}x}}{3 \cdot \pi}} \quad (\text{C.19})$$

$$D_1 = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0,81 \text{ m}^3}{3 \cdot \pi}}$$

$$D_1 = 0,70 \text{ m}$$

La altura del líquido dentro del tanque se calcula siguiendo la ecuación C.20, debido a que $P \leq 250 \text{ psi}$ la relación $L/D = 3$ debe cumplirse, como se muestra a continuación:

$$L = 3 \cdot D \quad (\text{C.20})$$

$$L_1 = 3 \cdot 0,70 \text{ m}$$

$$L_1 = 2,10 \text{ m}$$

La altura total del reactor se calcula mediante la ecuación C.21:

$$H = L + h_{\text{vapor}} \quad (\text{C.21})$$

$$H_1 = 2,10 + 2,10 \cdot 0,20 \text{ m}$$

$$H_1 = 2,52 \text{ m}$$

Los resultados del cálculo de dimensionamiento de los reactores se encuentran tabulados en el Cuadro 5.2., Filas 2 y 3, Columna 3.

C.16 Dimensionamiento de los agitadores

Las condiciones físicas para el dimensionamiento de los agitadores se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$D_a = E = \frac{D}{3} \quad (\text{C.22})$$

$$W = \frac{D_a}{5} \quad (\text{C.23})$$

$$A = \frac{D_a}{4} \quad (\text{C.24})$$

$$j = \frac{D_a}{12} \quad (\text{C.25})$$

$$D_{a1} = E_1 = \frac{0,70 \text{ m}}{3} = 0,23 \text{ m}$$

$$W_1 = \frac{0,23 \text{ m}}{5} = 0,05 \text{ m}$$

$$A_1 = \frac{0,23 \text{ m}}{4} = 0,06 \text{ m}$$

$$j_1 = \frac{0,23 \text{ m}}{12} = 0,02 \text{ m}$$

Los resultados del cálculo de dimensionamiento de los agitadores se encuentran tabulados en el Cuadro 5.2., Filas 9 y 10, Columna 3.

C.17 Potencia de agitación requerida

Para el cálculo de la potencia de agitación requerida se utiliza la ecuación C.26:

$$P = N_p \cdot n^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho \quad (\text{C.26})$$

$$P_2 = 5,79 \cdot \left(150 \text{ rev/min} \cdot \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) \right)^3 \cdot (0,25 \text{ m})^5 \cdot 3450 \text{ kg/m}^3$$

$$P_2 = 200,91 \text{ J/s}$$

Los resultados de la potencia de agitación se encuentran tabulados en el Cuadro 5.2., Filas 9 y 10, Columna 4.

C.18 Costos de capital fijo (CCF)

A. Costos directos (CD)

El costo de compra del equipo (CCE) se calcula utilizando la ecuación C.27:

$$CCE = \text{Costo del equipo (CEQ)} + \text{Costo de compra equipo no listado (CEQ}_{NL}) \quad (\text{C.27})$$

$$CEQ_{NL} = 0,20 \cdot CCE \quad (\text{C.28})$$

$$CCE = \frac{CEQ}{0,8} = \frac{5503,52 \text{ USD}}{0,8} = 6879,40 \text{ USD}$$

La instalación del equipo se calcula mediante la ecuación C.29:

$$\text{Instalación} = 0,30 \cdot CCE + \text{Instalación de equipo no listado} \quad (\text{C.29})$$

$$\text{Instalación de equipo no listado} = 0,10 \cdot CEQ_{NL} \quad (\text{C.30})$$

$$\text{Instalación} = 0,30 \cdot CCE + 0,10 \cdot 0,20 \cdot CCE = 2201,41 \text{ USD}$$

Costo de tuberías (C_{TUB}):

$$C_{TUB} = 0,1 \cdot CCE$$

$$C_{TUB} = 687,94 \text{ USD}$$

Costo de instalaciones eléctricas (C_{ELC}):

$$C_{ELC} = 0,1 \cdot CCE + 0,1 \cdot C_{IYC}$$

$$C_{ELC} = 1200,80 \text{ USD}$$

Costo de servicios auxiliares y obras civiles (C_{SAOC}):

$$C_{SAOC} = 0,15 \cdot CCE$$

$$C_{SAOC} = 1031,91 \text{ USD}$$

Los costos directos se calculan mediante la sumatoria de los rubros anteriores:

$$CD = CCE + \text{Instalación} + C_{TUB} + C_{ELC} + C_{SAOC}$$

$$CD = 17130,07 \text{ USD}$$

B. Costos indirectos (CI)

El costo de Ingeniería y supervisión (C_{IYS}) se calcula de la siguiente forma:

$$C_{IYS} = 0,05 \cdot CD$$

$$C_{IYS} = 1713,01 \text{ USD}$$

Los imprevistos se calculan de la siguiente forma:

$$\text{Imprevistos} = 0,1 \cdot CCF$$

$$\text{Imprevistos} = 2093,67 \text{ USD}$$

El total de costos indirectos se obtiene de la siguiente manera:

$$CI = C_{IYS} + \text{Imprevistos} = 1713,01 \text{ USD} + 0,1 \cdot CCF$$

$$CI = 3806,68 \text{ USD}$$

Por último, el costo del capital fijo se calcula mediante la sumatoria del total de los costos directos y de los costos indirectos, como se muestra a continuación:

$$CCF = CD + CI$$

$$CCF = 17130,07 \text{ USD} + 1713,01 \text{ USD} + 0,1 \cdot CCF$$

$$CCF = 20936,75 \text{ USD}$$

C.19 Costos de operación y mantenimiento (CTOM)

- **Costos directos de operación (CO)**

El transporte (C_{TRANS}) se calcula como se muestra a continuación:

$$C_{TRANS} = 0,01 \cdot RQ$$

$$C_{TRANS} = 607,24 \text{ USD}$$

Los gastos por mano de obra (C_{MO}) se calculan según la ecuación C.31:

$$C_{MO} = \text{Salarios al año} \cdot \text{Cargas sociales} \cdot \text{Imprevistos laborales} \quad (\text{C.31})$$

$$C_{MO} = 12600 \text{ USD} \cdot 1,4366 \cdot 1,15 = 20816,33 \text{ USD}$$

Los gastos por seguridad (C_{SEG}) se calculan según se muestra a continuación:

$$C_{SEG} = 0,10 \cdot C_{MO}$$

$$C_{SEG} = 2081,63 \text{ USD}$$

Los gastos por salud ocupacional (C_{SOC}) se calculan según se muestra a continuación:

$$C_{SOC} = 0,10 \cdot C_{MO}$$

$$C_{SOC} = 2081,63 \text{ USD}$$

Los gastos por servicios eléctricos (C_{SELC}) se calculan según se muestra a continuación:

$$C_{SELC} = 0,15 \cdot CTOM$$

$$C_{SELC} = 15802,81 \text{ USD}$$

Los gastos por mantenimiento y reparaciones (C_{MR}) se calculan según se muestra a continuación:

$$C_{MR} = 0,02 \cdot CCF$$

$$C_{MR} = 418,73 \text{ USD}$$

Los gastos por suministros operativos (C_{SO}) se calculan según se muestra a continuación:

$$C_{SO} = 0,15 \cdot C_{MR}$$

$$C_{SO} = 62,81 \text{ USD}$$

Los gastos de laboratorio (C_{GL}) se calculan según se muestra a continuación:

$$C_{GL} = 0,05 \cdot C_{MO}$$

$$C_{GL} = 1040,82 \text{ USD}$$

Los costos directos de operación (CO) se calculan mediante la sumatoria de los puntos anteriores:

$$CO = RQ + C_{TRANS} + C_{MO} + C_{SEG} + C_{SOC} + C_{SELC} + C_{MR} + C_{SO} + C_{GL}$$

$$CO = 87833,31 \text{ USD} + 0,15 \cdot CTOM$$

$$CO = 103636,13 \text{ USD}$$

- **Gastos fijos (GF)**

La depreciación del equipo (DEP) se calcula con base en 10 años de vida útil, según la ecuación C.32:

$$DEP = \frac{CD}{10} \tag{C.32}$$

$$DEP = \frac{17130,07 \text{ USD}}{10} = 1713,00 \text{ USD}$$

Por otro lado, el valor de recuperación (V_{RET}) de la inversión se calcula según la ecuación C.33:

$$V_{RET} = \text{Costo total equipo} - DEP \quad (\text{C.33})$$

$$V_{RET} = 12008,00 \text{ USD} - 1713,00 \text{ USD} = 10295,00 \text{ USD}$$

El interés sobre la inversión total (IIT) se calcula de acuerdo con la ecuación C.34, como se muestra a continuación:

$$IIT = 0,1275 \cdot 0,8 \cdot CCF \quad (\text{C.34})$$

$$IIT = 2135,55 \text{ USD}$$

Los impuestos y seguros se calculan como se muestra a continuación:

$$IS = 0,02 \cdot CCF$$

$$IS = 418,73 \text{ USD}$$

Por lo que el total de gastos fijos se calculan mediante la sumatoria de estos rubros, como se aprecia seguidamente:

$$GF = DEP - \frac{V_{RET}}{10} + IIT + IS$$

$$GF = 3237,78 \text{ USD}$$

Y así, finalmente, mediante sumatoria de los costos directos de operación y gastos fijos se obtienen los costos de operación y mantenimiento, según se observa a continuación:

$$CTOM = CO + GF$$

$$CTOM = 103636,13 \text{ USD} + 3237,78 \text{ USD}$$

$$CTOM = 106873,91 \text{ USD}$$

APÉNDICE D
NOMENCLATURA

C_{INV}	Costo de inversión de capital fijo	USD/kg
C_n	Concentración	kg/m ³
C_{OyM}	Costo de operación y mantenimiento	USD/kg
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno	kg/m ³
DQO	Demanda química de oxígeno	kg/m ³
Q	Caudal	m ³ /s
Q_f	Calor de formación	J/mol
Q_T	Energía Total	J
Q_1	Energía etapa 1	J
Q_2	Energía etapa 2	J
P_A	Energía agitación	J
P_{BC}	Energía bomba centrífuga	J
P_{BL}	Energía bomba de lodos	J
SST	Sólidos suspendidos totales	kg/m ³
V	Volumen	m ³
Y	Corriente deseada	Adim
x	Composición	adim
i	Compuesto deseado	adim
n	Moles de sustancia	mol
t_r	Tiempo de retención	S
\hat{H}°_f	Entalpía estándar de formación	J/mol
ρ	Densidad	kg/m ³
Subíndices		
$prom$	Promedio	
Au	Línea de Oro	
Cu	Línea de Cobre	
rxn	Reacción	

<i>máx</i>	Máximo
<i>mín</i>	Mínimo
<i>sal</i>	Salida
<i>CN</i>	Cianuro
<i>NaOCl</i>	Hipoclorito de sodio
<i>H₂O₂</i>	Peróxido de hidrógeno

ANEXOS

---RESULTADO DE ANÁLISIS QUÍMICO---

Fecha: 22 de noviembre del 2011.

Solicitante: FORTECH

Atención: Ing. Andrés Villalobos.

Referencia: Muestras de aguas residuales.

ANALISIS:

MUESTRA:

<u>ANALISIS:</u>	888-11	889-11	890-11	891-11
Sólidos Totales (ST)*/ mg/L.....	2,200	2,050	47,420	37,270
Sólidos Disueltos (SD)/ mg/L.....	2,180	1,710	47,000	36,780
Sólidos suspendidos (SST)*/ mg/L.....	20	340	420	490
Demanda Química de Oxígeno (DQO)*/ mg/L.....	480	310	380	370
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)*/ mg/L.....	16	8	8	9
Cianuro total destilable (como CN)/ mg/L.....	510	1,7	N.D.**	N.D.**

OBSERVACIONES:

** N.D. no detectable (menor a 0,15 mg/L).

* ENSAYOS ACREDITADOS.

* Ver detalles de las referencias de los métodos de ensayo en el alcance de la acreditación del Laboratorio, en la dirección electrónica: www.eca.or.cr.

* Procedimientos únicamente de referencia, los utilizados en el STANDAR METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 21th 2005.

Alberto A. Coto Grijalba
N.I. CFQIQ 986

Nota: Refiérase al número de este resultado para cualquier consulta.

---RESULTADO DE ANÁLISIS QUÍMICO---

Fecha: 7 de mayo del 2011.

Solicitante: FORTECH

Atención: Sr. Andrés Villalobos.

MUESTRA:

CIANURO TOTAL DESTILABLE

805-11, cianuro.....2310 mg/L

806-11, cianuro, hipoclorito.....2,6 mg/L

807-11, cianuro, hipoclorito, peróxido..... Menor a 0,15 mg/L

808-11, cianuro, peróxido.....372 mg/L

OBSERVACIONES:

Alberto A. Coto Grijalba
N.I. CFQIQ 986

Nota: Refiérase al número de este resultado para cualquier consulta.

Nº de Permiso Sanitario de Funcionamiento: MSDPAH-PF-CPF-05-2443

Rige: 29-10-2008; Vence: 29-10-2013.

Lambda R-04

Resultado de Análisis No. 219,920

---RESULTADO DE ANÁLISIS QUÍMICO---

Fecha: 12 de octubre del 2010.

Solicitante: FORTECH

Atención: Sr. Andrés Villalobos.

MUESTRA:

CIANURO TOTAL DESTILABLE

674-10.....Menor a 0,15 mg/L
675-10.....Menor a 0,15 mg/L
676-10.....Menor a 0,15 mg/L
677-10.....Menor a 0,15 mg/L
678-10.....Menor a 0,15 mg/L
679-10.....Menor a 0,15 mg/L
680-10.....Menor a 0,15 mg/L

OBSERVACIONES:

Alberto A. Coto Grijalba
N.I. CFQIQ 986

Nota: Refiérase al número de este resultado para cualquier consulta.

Nº de Permiso Sanitario de Funcionamiento: MSDPAH-PF-CPF-05-2443

Rige: 29-10-2008; Vence: 29-10-2013.

Lambda R-04

AGRO UTIL S.A.

TEL. 2239-1138 FAX. 2239-1176

Email. agroutil@racsa.co.cr

Heredia, 08 de agosto del 2015

ATENCION. sr. Andre Garnier

Estimados Señores.

De acuerdo a nuestra conversación, me permito cotizarle los siguientes repuestos.

Cant.	No. Parte	Descripción	Precio Unit	Total en ¢
01	163-1-2	Agitador Hidraulico marca BRAGLIA	18.000,00	18.000,00
			Sub Total ¢	18.000,00
			13 % I.V.	2.340,00
			Total ¢	20.340,00

CONDICIONES DE LA VENTA

- 1- FORMA DE PAGO.** Contado.
2- PLAZO DE LA ENTREGA. INMEDIATO
4- LUGAR DE ENTREGA. Agro Util S.A.
5- VIGENCIA DE LA OFERTA. 15 días.

ATENTAMENTE,

OMAR VINDAS SANABRIA
DEPTO. DE VENTAS



TELÉFONO: (578) 2250 7855
 FAX: (578) 2256 4015

email: Info@tubocobre.net

APARTADO POSTAL: 3814-1000
 PANAJÍ - COLOMBIA

Cedula Jurídica: 3-101-044901-15

Para **ESTIMADO CLIENTE**

SR. ANDRE GARNIER NOGUERA

Fecha 10/03/2016

Vigencia 5 Días Naturales

Oferta de Venta: 195056

#	Codigo	Descripción	Cantidad	Precio	Total
1	BTT-200C-75	TERMOMETRO BIMETAL INOX 0-200C DE 3 HOR	2	COL 10,930.00	COL 21,860.00
2	FTB-84G-80	MANOMETRO 2-1/2 0-80 INOX304 GLICE/INT.	2	COL 4,425.00	COL 8,850.00
3	HNR-B-13X6	RED BUSH ROSC. HN CLASE 150 1/2 X 1/4	2	COL 135.00	COL 270.00
4	SUN-VA-BR-38	VAL ALIVIO 1-1/2" BR SET 15-150 LBS L9B	2	COL 54,315.00	COL 108,630.00
5	VBI-38	VALVULA BOLA INOX PASO FULL 150/1000 PSI 1-1/2"	16	COL 14,940.00	COL 239,040.00
6	40-500-38	CODO A. INOX ROSCABLE 1-1/2 X 90 CED40	6	COL 3,895.00	COL 23,370.00
7	AI-40-38	TUBO ACERO INOX. CED 40 1-1/2	1	COL 61,275.00	COL 61,275.00

Sub_Total

Condiciones de pago: **CONTADO**

Impuesto

Total

Firma: _____

Fecha: 24/02/2016

Cotización: SRV-001732

Cuenta: 888209

Señores: * ANDRE DAVID GARNIER

Atención: ANDRE DAVID

Teléfono : 2217-3800 Fax :

Correo electronico :

Estimados Señores:

Tenemos el agrado de presentarle la siguiente cotización:

Cant.	Código	Descripción	UN.	Precio Unit.	Total
1.00	0308990357	111.10 MANOMETRO (plastico) 2" 0-100 PSI/KPA 1/4NPT TOMA LATERAL	UND	¢ 9,585.28	¢ 9,585.28

Favor hacer referencia al No. de Cotización en su O/C

Condiciones:

Validez Oferta: 15 DIAS

Forma Pago: CONTADO

Tiempo Entrega: INMEDIATA

Total mercadería:	¢ 9,585.28
0.00%	¢ 0.00
Subtotal:	¢ 9,584.91
13% Impuesto VENTAS	¢ 1,246.09
Flete:	¢ 0.00
Total General:	¢ 10,831.00

Observaciones: DANIEL

Mercadería sujeta a existencias en el momento de la facturación

Atentamente,

DANIEL V
COTIZADO POR

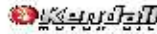
Sucursal Uruca S-Cliente
REPRESENTANTE DE VENTAS

Estimados Clientes, nuestro horario de atención de reparto de cortesía es el siguiente:
Gran Área Metropolitana todos los días de 8:00am a 5:00pm.

Lunes : Grecia, Atenas, Palmares, San Ramón. Miércoles: Grecia, Atenas, Palmares, San Ramón.

Martes: Guápiles, Ciudad Quesada y Pital. Jueves : Esparza, Funtarinas, Liberia.

Viernes: Guápiles, Ciudad Quesada y Pital . *



Alajuela
2010 5520

Belen
2589-1205

Cartago
2010 5540

Heredia
2010 5530

C.Quesada
2010 5560

Guápiles
2010-5550

Pital
2010 5570

Liberia
2010 5580



Presupuesto SO6149

Fecha: 10-Mar-2016

Ciente:	Andrés Gamier	Destino:	FORTECH	Facturar a:	FORTECH
	FORTECH		Parque Industrial de Cartago		Parque Industrial de Cartago
	Parque Industrial de Cartago		Cartago 506 Cartago		Cartago 506 Cartago
	Cartago 506 Cartago		Costa Rica		Costa Rica
	Costa Rica		Tel.		Tel.
	andre.gamog@gmail.com				

Transporte:	Por SCM	Incoterms:	DELIVERED DUTY PAID
Válido hasta:	29-Apr-2016	Términos de pago:	Contado
Tiempo estimado de entrega:	1 a 3 Día(s) Hábil(es)	Nota:	El tiempo de entrega final se estimará al momento de recibir una Orden de Compra.

Tenemos el gusto de cotizar los siguientes productos:

Ítem	Cantidad	Detalle	Precio unitario	Total
1	2,000	Manómetro WIKA 0 - 100 PSI Carátula 1.5", conexión trasera Cod. 111.10-100PS	\$ 30,00	\$ 60,00
2	1,000	Servicio de entrega	\$ 20,00	\$ 20,00
Subtotal			\$ 80,00	
Impuestos			\$ 0,00	
TOTAL			\$ 80,00	

Cotización realizada por: Sergio Quesada

Para consultas técnicas:

Teléfono:

Celular:

Correo Electronico:



RC-SCM-042 v08

2 km E. Cruce del Aeropuerto Juan Santamaría 20109 Río Segundo, Alajuela, Costa Rica

Central Telefónica: (506) 2451-5252 / Fax: (506) 2432-4180

<https://www.scm-metrologia.com/> / info@scm-metrologia.com

Cédula Jurídica: 3-101-271623

Página: 1 / 4



Presupuesto SO6151

Fecha: 10-Mar-2016

Ciente:	Andrés Gamier	Destino:	FORTECH	Facturar a:	FORTECH
	FORTECH		Parque Industrial de Cartago		Parque Industrial de Cartago
	Parque Industrial de Cartago		Cartago 506 Cartago		Cartago 506 Cartago
	Cartago 506 Cartago		Costa Rica		Costa Rica
	Costa Rica		Tel.		Tel.
	andre.gamog@gmail.com				

Transporte:	Por SCM	Incoterms:	DELIVERED DUTY PAID
Válido hasta:	29-Apr-2016	Términos de pago:	Contado
Tiempo estimado de entrega:	1 a 3 Día(s) Hábil(es)	Nota:	El tiempo de entrega final se estimará al momento de recibir una Orden de Compra.

Tenemos el gusto de cotizar los siguientes productos:

Ítem	Cantidad	Detalle	Precio unitario	Total
1	1,000	Termómetro WIKA Escala: 50 - 500 °F 10 - 260 °C	\$ 147,00	\$ 147,00
2	1,000	Servicio de entrega	\$ 20,00	\$ 20,00
Subtotal			\$ 167,00	
Impuestos			\$ 19,11	
TOTAL			\$ 186,11	

Cotización realizada por: Sergio Quesada

Para consultas técnicas:

Teléfono:

Celular:

Correo Electronico:



RC-SCM-042 v08

2 km E. Cruce del Aeropuerto Juan Santamaría 20109 Río Segundo, Alajuela, Costa Rica

Central Telefónica: (506) 2451-5252 / Fax: (506) 2432-4180

<https://www.scm-metrologia.com/> / info@scm-metrologia.com

Cédula Jurídica: 3-101-271623

Página: 1 / 4

MONTFERROL S.A. Cédula Jurídica 3-101-188984	N° Fact.Profor.: 12-007 Fecha: 09 Agosto
--------------------------------------------------------	---------------------------------------------

PROFORMA

Señores:

FORTECH

AT.: Sr. Andre Garnier

ITEM	DESCRIPCION	CANTIDAD, UNIDADES	P/ UNITARIO	VALOR
1	HIDROXIDO SODIO 50%, 1 LITRO <i>ultima linea</i>	1	10.000,00	10.000,00

<u>VIGENCIA OFERTA 30 DIAS</u> <u>ENTREGA : 8 DIAS HABILES</u> <u>FORMA PAGO: CREDITO 30 DÍAS</u>	SUB-TOTAL IMP.VENTAS 13% TOTAL €	€10.000,00 €0,00 €10.000,00
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------

LIC. CARLOS SOLANO



Teléfono: (506)2240 8595/ FAX: (506)22 970606

E-Mail: ventas@tecnodiagnostica.com

Apartado postal 2524-1000/San José, Costa Rica

Cliente: FORTECH

Cotización
VT 307

Forma de Pago: Crédito

Contado

XX

Vigencia 01/04/2011

E-Mail:

Fax:

Teléfono:

Dirigido: SR. ANDRE GARNIER

Observaciones:

PARA LA VENTA DE LA LINEA 3 SE NECESITA EL PERMISO DEL
ICD

#	Cant	Prest	Código	Catálogo	Descripción	Precio	Total
1	1	500	14218601M	AVANTOR MATERIALS	PEROXIDO DE HIDROGENO 30% ACS 500ML	6,100.0000 COL	6,100.00 COL
2	1	500GRS	14207001M	AVANTOR MATERIALS	HERRO II SULFATO 7H2O ACS 500G	7,500.0000 COL	7,500.00 COL
3	1	2.5	01495353	AVANTOR MATERIALS	ACIDO CLORHIDRICO ACS 2.5L	13,000.0000 COL	13,000.00 COL

SubTotal: 26,600.00 COL

MONTO TOTAL: Treinta mil dieciséis y ocho Colones

**IV: 3,458.00 COL

Total: 30,058.00 COL

Garantía: 12 MESES CONTRA DEFECTOS DE FABRICA

Entrega: INMEDIATA, SUJETO A EXISTENCIAS

Shirley Rodríguez

ASESOR DE VENTAS

Para:
FORTECH Costa Rica

ATN:
André Gamier Noguera
Email: andre.gamier@gmail.com

PROFORMA: AA-071-03-2011

De:
Bach. Alejandro Aguilar Solano
Asesor Químico Analítico
Email: a.aguilar@biocientifica.net
Tel: 2272-3700 ext. 111
Fax: 2272-0460

Vigencia de la oferta: 30 días naturales

Estimado Señor:

Nosotros, ELECTRONICA CENTROAMERICANA S.A sociedad inscrita en el Registro público, Sección Mercantil, Tomo 546, Folio 284, Asiento 331, de esta plaza, con Licencia de Representantes de Casas Extranjeras N° 206 del 14 de agosto de 1989, cédula jurídica 3-101-042758-08, presentamos formal oferta para el suministro de los artículos cuya descripción, cantidad y precios se adjuntan.

ITEM	CANT.	DESCRIPCIÓN	PRECIO UNIT. €	PRECIO TOTAL €
1	1 x 1 L	Peróxido de hidrógeno puros., meets analytical specification of Ph. Eur., BP, USP, 30-31% Presentación: 1 Litro PIN 18812-1L Sigma-Aldrich Entrega: 5 días hábiles	8.300,00 (ocho mil trescientos colones con 00/100)	8.300,00 (ocho mil trescientos colones con 00/100)
2	1 x 1 kg	Sulfato de hierro (III) heptahidratado ACS reagent, ≥99.0% Presentación: 1 kg PIN 216423-1KG Sigma-Aldrich Entrega: 66 días hábiles	46.500,00 (cuarenta y seis mil quintientos colones con 00/100)	46.500,00 (cuarenta y seis mil quintientos colones con 00/100)
3	1 x 1 kg	Cloruro de hierro (III) Grado reactivo, 97% Presentación: 1 kg PIN 167740-1KG Sigma-Aldrich Entrega: 66 días hábiles	49.200,00 (cuarenta y nueve mil doscientos colones con 00/100)	49.200,00 (cuarenta y nueve mil doscientos colones con 00/100)

Garantía: Se garantiza que todos los producto y/o reactivos son transportados y almacenados bajo condiciones que mantienen sus características. 12 meses contra defectos de fábrica siempre y cuando se garantice un adecuado uso, manipulación y almacenamiento.

Tiempo de Entrega: lo Indicado en cada línea una vez recibida la orden de compra.

Forma de pago: Lo usual de la institución con nuestra empresa. Si no poseen credito se realiza pago a contado al momento de recepción de la mercadería.

Atentamente,



Alejandro Aguilar Solano
Departamento de Ventas
Email: a.aguilar@biocientifica.net
Ext. 111

ELECTRONICA CENTROAMERICANA S.A
Avenida 2733-1000
San José, Costa Rica
Tel. 2272-3700 - Fax 2272-0460



LABS DE COSTA RICA, SRL.
Apdo. Postal 2483-4050 Alajuela, Costa Rica, Centroamérica
Tels.: (506)2453-5886 / (506)2441-5945 Fax: (506)2441-5938
info@labs-cr.com www.labs-cr.com



Section: Paragraph: Item(s):

Scope Of Supply		
1	PUMP	Moyno Metering/Dosing Pump Model: B4015D5SQ3ABA;
1	BASEASM	Carbon Steel Brake Bent Base; With Options: Anchor Holes;
1	GEARMOTOR	NORD 1HP AC Gear Motor; Model: SK12-80LH/4; RPM: 93; Ratio: 18.79:1; Enclosure: TEFC; Insulation: F; Mount Position: M1; Class: II; 60 Hertz; Voltage: 3 Phase 230 / 460 Volts; Flange Mounted w/ 120mm Flange, 1.000in Shaft; Foot Mounted To Base
1	Std Warranty	Moyno Standard Warranty : The warranty period is 18 months from the date of shipment from the factory or 12 months from the date of installation at the customer's facility, which ever period expires first;
Net Price, San Jose Costa Rica:		\$4,560.00 +I.V. Estimated Delivery 12 Weeks, Verify with factory for actual lead time at time of purchase.+2-3 Weeks to CR.

Clarifications

Unless specifically mentioned in our detailed offer for each item listed, the following are NOT included in our price whether specified or not:

Anchor Bolts, Gauges, Panels, Seal or Packing Flush Hardware, Controls, Contacts,, VFDs, Starters (AC Motors),Tools, Valves, Video Equipment/Taping, Lubricants, Pressure Switches, Special Paint or Paint Preparation, Timers, Taxes and Noise & Vibration Testing.

Additional Comments/Notes

Pump with gearmotor without base plate list price: \$2,530.00 +I.V