

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**TRATAMIENTO DE EFLUENTES GENERADOS POR BIOLIXIVIACION EN LA  
EXTRACCION DE METALES PRECIOSOS MEDIANTE RECUPERACION  
SELECTIVA DE HIERRO, COBRE Y CINC**

Johanna Vanessa Zambrano Flores

**Tesis de grado presentada como requisito para la obtención del título de  
Ingeniera Ambiental**

**Quito**

**Diciembre 2011**

**Universidad San Francisco de Quito**  
**Colegio de Ciencias e Ingeniería**  
**HOJA DE APROBACION DE TESIS**

**Tratamiento de efluentes generados por biolixiviación durante la extracción  
de metales preciosos mediante recuperación selectiva de hierro,  
cobre y cinc**

Johanna Vanessa Zambrano Flores

Ing. Gustavo Muñoz Rivadeneira, Ph.D.

Director de Tesis

---

Dr. Ing. Ródney Peñafiel

Miembro del Comité de Tesis

---

Dr. Ing. Rene Parra

Miembro del Comité de Tesis

---

Stella De la Torre, Ph.D.

Decana del Colegio de Ciencias  
Biológicas y Ambientales

---

**Quito**

**Diciembre 2011**

© Derechos de autor

Johanna Vanessa Zambrano Flores

2011

## **AGRADECIMIENTOS**

Ing. Gustavo Muñoz, por su amistad, su noble espíritu de colaboración, por su guía y acertada dirección en la presente tesis.

Chancellor Grants 2010, y 2011, por el financiamiento parcial a esta investigación.

Luis Gonzaga Santos Sobral, Jefe del Departamento de Biohidrometalurgia del Centro de Tecnología Mineral (CETEM) del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación del Brasil, y de sus asistentes Carlos Eduardo Gómez de Souza, y Deborah Monteiro de Oliveira, por habernos recibido y adiestrado en sus laboratorios en Rio de Janeiro durante el mes de febrero del 2011.

Ings. Ernesto Altuna y Wilfrido Rodríguez, Superintendentes de la Compañía Minera ORENAS, distrito minero de Ponce Enríquez, por facilitar la solución de biolixiviación usada en este estudio.

Ing. Segundo Aguilar, Superintendente de la Cía. Minera Sominur, distrito minero de Bella Rica, por facilitar el concentrado mineral utilizado para generar la solución de biolixiviación.

Ing. Carlos Chía, Superintendente de la Cía. Minera Sodirec, distrito minero de Piñas, por sus comentarios que enriquecieron esta investigación.

Dr. Trevor McLoughlin, Gerente Técnico de la Cía. Minera Golden Valley (ELIPE), por sus comentarios que enriquecieron esta investigación.

## Resumen

La biolixiviación comprende el uso de microorganismos para los procesos de extracción de metales a partir de minerales sulfurosos. Durante estos procesos complejos, los sulfuros se oxidan a sulfatos, con la generación de calor. Como resultado, el oro, plata y otros metales preciosos son liberados de la matriz de sulfuros, mejorando su recuperación después de varios procesos. Una desventaja de la biolixiviación es la generación de cantidades significativas soluciones ácidas con altas concentraciones de metales pesados. Si no se tratan, estas soluciones acidas, pueden alterar las características físicas y químicas del agua y su entorno, provocando un alto impacto en los ecosistemas acuáticos. Las altas concentraciones de metales pesados en solución también pueden generar la contaminación de organismos vivos. Un método factible para el tratamiento de soluciones generadas por biolixiviación es la precipitación selectiva. Esta investigación presenta las condiciones para una recuperación exitosa de los principales metales contenidos en una solución de biolixiviación con altas concentraciones de cobre, zinc, hierro mediante la precipitación selectiva basada en el pH.

## Abstract

Bioleaching comprises the use of microorganisms for metal-extraction processes from sulphide ores. During these complex processes, sulphides are oxidized to sulphates with the generation of heat. As a result, gold, silver, and other precious metals are liberated from the sulphide matrix, improving their recovery after further processing. A drawback of bioleaching processes is the generation of significant amounts of acid solutions with high heavy metal concentrations. If untreated, these acid solutions may alter the physical and chemical characteristics of water and its surroundings, with high impact to aquatic ecosystems. High heavy metal concentrations in solution may also result in pollution to living organisms. A feasible method to treat bioleaching-generated solutions is selective precipitation. This investigation presents the conditions for a successful individual recovery of the main base metals contained in a bioleaching solution with high copper, zinc, and iron concentrations by pH-based selective precipitation.

## INDICE GENERAL

CAPITULO	PAGINA
1 INTRODUCCION .....	1
1.1 Antecedentes .....	1
1.2 Los Metales Pesados y Sus Efectos .....	3
1.2.1 Cinc .....	4
1.2.2 Cobre .....	5
1.2.3 Plomo .....	7
1.2.4 Hierro .....	8
1.3 Objetivos .....	9
1.2.1 Objetivo general .....	9
1.2.2 Objetivos específicos .....	9
2 MARCO LEGAL DE LA ACTIVIDAD MINERA EN EL ECUADOR .....	11
2.1 MarcoLegal Ambiental Especifico .....	11
2.1.1 Constitución de la Republica del Ecuador .....	11
2.1.2 Ley de Gestión Ambiental .....	12
2.1.3 Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria .....	13
2.1.4 Ley de Aguas .....	15
2.1.5 Ley de Patrimonio Cultural.....	16
2.1.6 Reglamento Ambiental para las Actividades Mineras en el Ecuador .....	17
3 FUNDAMENTO TEORICO .....	21
3.1 La Minería .....	21
3.1.1 Objetivos de las actividades mineras .....	21
3.1.2 Productos de las actividades mineras .....	22
3.1.3 Ventajas y desventajas de las actividades mineras .....	23
3.2 Minería del Oro .....	25
3.3 Procesamiento de Minerales.....	27
3.3.1 Transporte y almacenamiento .....	27
3.3.2 Trituración .....	29
3.3.3 Molienda .....	30
3.3.4 Clasificación .....	31
3.3.5 Concentración .....	34
3.4 Procesos Pirometalúrgicos.....	34
3.4.1 Problemas que presenta la pirometalurgia .....	37
3.5 Procesos Hidrometalúrgicos .....	38
3.5.1 Cianuración.....	38
3.5.2 Oxidación con ácido nítrico.....	39
3.6 Biolixiviación .....	42
3.6.1 La biolixiviación frente a otros pretratamientos Oxidativos.....	45
4 TRATAMIENTO DE SOLUCIONES GENERADAS DURANTE LA BIOLIXIVIACION .....	47
4.1 Métodos de Remoción de Metales Pesados en Solución .....	47
4.1.1 Precipitación química .....	47
4.1.2 Precipitación con hidróxidos .....	48
4.1.3 Precipitación con sulfuros .....	48

4.1.4	Intercambio iónico .....	49
4.1.5	Adsorción .....	49
4.1.6	Filtración por membrana .....	50
4.1.7	Coagulación y floculación .....	50
4.1.8	Flotación .....	51
4.2	Métodos de Remoción de Metales Pesados de Efluentes Provenientes de Procesos Mineros .....	53
4.3	Fundamentos de Precipitación Selectiva .....	54
4.3.1	Producto de solubilidad .....	54
4.3.2	Precipitación de hidróxidos.....	55
5	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	60
5.1	Validación de métodos de análisis .....	60
5.2	Muestreo.....	60
5.3	Pruebas de biolixiviación .....	61
5.4	Caracterización de las muestras .....	61
5.5	Pruebas de precipitación selectiva.....	62
5.5.1	Primera prueba.....	62
5.5.2	Segunda prueba .....	63
5.5.3	Tercera prueba.....	64
5.5.4	Cuarta prueba .....	64
5.5.5	Quinta prueba .....	65
5.5.6	Sexta prueba.....	66
6	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	68
6.1	Validación de métodos de análisis.....	68
6.2	Caracterización de las muestras.....	70
6.3	Pruebas de precipitación selectiva.....	71
6.3.1	Primera prueba.....	71
6.3.2	Segunda prueba.....	74
6.3.3	Tercera prueba.....	78
6.3.4	Cuarta prueba.....	81
6.3.5	Quinta prueba.....	84
6.3.6	Sexta prueba.....	86
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	96
ANEXO I		
I.1	Norma CIAMEX-001. Estandarización de solución 0.01 M de KMnO <sub>4</sub> .....	99
I.1.1	Reactivos.....	99
I.1.2	Materiales.....	99
I.1.3	Método.....	100
I.2	Preparación de soluciones.....	100
I.2.1	Solución 0.01 M de permanganato de potasio .....	100
I.2.2	Solución 0.01 M de ácido oxálico.....	101
I.3	Fundamentos de la valoración.....	101
I.3.1	Pesos moleculares.....	101
I.3.2	Cálculos.....	101
ANEXO II		
II.1	Norma CIAMEX-002. Determinación de Fe <sup>2+</sup> en solución .....	103
II.1.1	Reactivos .....	103
II.1.2	Materiales .....	103

II.1.3	Método.....	103
II.2	Preparación de soluciones.....	104
II.2.1	Solución 0.01 M de permanganato de potasio.....	104
II.3	Fundamentos de la valoración.....	104
II.3.1	Pesos moleculares.....	105
II.3.2	Cálculos.....	105
ANEXO III		
III.1	Norma CIAMEX-003. Determinación de Fe total en solución.....	106
III.1.1	Reactivos .....	106
III.1.2	Materiales.....	106
III.1.3	Método.....	106
III.2	Preparación de soluciones.....	107
III.2.1	Solución saturada y filtrada de cloruro estannoso .....	107
III.2.2	Solución 0.01 M de KSCN.....	108
III.2.3	Solución saturada de HgCl <sub>2</sub> .....	108
III.3	Fundamentos de la valoración.....	108
III.3.1	Pesos moleculares.....	109
III.3.2	Cálculos.....	109
ANEXO IV		
IV.1	Norma CIAMEX-004. Determinación de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en solución.....	110
IV.1.1	Reactivos.....	110
IV.1.2	Materiales.....	110
IV.1.3	Método.....	110
IV.2	Preparación de soluciones.....	111
IV.2.1	Solución 0.1 M de cloruro de bario.....	111
IV.3	Fundamentos de la valoración.....	111
IV.3.1	Pesos moleculares.....	111
IV.3.2	Cálculos.....	111
ANEXO V		
V.1	Norma CIAMEX-005. Determinación de Cu <sup>2+</sup> en solución .....	112
V.1.1	Reactivos.....	112
V.1.2	Materiales .....	112
V.1.3	Método.....	112
V.2	Preparación de soluciones.....	113
V.2.1	Solución 0.1 M de yoduro de potasio .....	113
V.2.2	Solución 0.1 M de tiosulfato de sodio.....	113
V.2.3	Solución de almidón .....	113
V.3	Fundamentos de la valoración.....	114
V.3.1	Pesos moleculares.....	114
V.3.2	Cálculos.....	114
ANEXO VI		
VI.1	Norma CIAMEX-006. Determinación de Zn <sup>2+</sup> en solución.....	115
VI.1.1	Reactivos.....	115
VI.1.2	Materiales .....	115
VI.1.3	Método.....	115
VI.2	Preparación de soluciones.....	116
VI.2.1	Solución 0.01 M de ácido oxálico .....	116
VI.2.2	Solución 0.01 M de permanganato de potasio.....	116
VI.3	Fundamentos de la valoración.....	117

VI.3.1	Pesos moleculares.....	117
VI.3.2	Cálculos.....	117
ANEXO VII		
VII.1	Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua, TULAS (2002).....	118
VII.1.1	Limites de descarga al sistema de alcantarillado público .....	118
VII.1.2	Limites de descarga a un cuerpo de agua dulce.....	120
VII.1.3	Limites de descarga a un cuerpo de agua marina.....	122
BIBLIOGRAFIA.....		124

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA	PAGINA
1.1 Drenaje ácido de mina proveniente de pilas de material acumulado, en el distrito minero de Ponce Enríquez, provincia del Azuay, Ecuador, expuesta a lluvia, humedad y altas temperaturas de la zona. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010.....	3
3.1 Población de Nambija, provincia de Zamora, Ecuador, en donde se realizan actividades de minería artesanal. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en noviembre del 2010.....	26
3.2 Veta de sulfuros metálicos y metales preciosos del distrito minero Bella Rica, provincia del Azuay, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010.....	28
3.3 Vagón usado por la Compañía Minera Sominur S.A., ubicada en el distrito minero Bella Rica, provincia del Azuay, Ecuador, para transportar el mineral de la mina a la planta de tratamiento. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2011 .....	28
3.4 Locomotora usada por la Compañía Minera Sominur S.A., para movilizar las vagonetas fuera de la mina. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2011 .....	29
3.5 Trituradora de mandíbulas usado en la empresa minera Sominur, para transportar el mineral de la mina a la planta de tratamiento. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2011 .....	30
3.6 Molino de bolas utilizado en el distrito minero de Portovelo, Provincia de El Oro, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010 .....	32
3.7 Tamizado rudimentario a las riberas del río Amarillo en la zona de Zaruma. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en noviembre del 2010 .....	32
3.8 Trommel usando para separar el material grueso del fino en el distrito minero de Guazimi, provincia de Zamora Chinchipe, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010 .....	33
3.9 Tamiz vibratorio. Foto tomada en el Laboratorio de química USFQ .....	35
3.10 Concentrador centrífugo utilizado en el distrito minero de Nambija, provincia de Zamora Chinchipe, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010 .....	35
3.11 Tanques de cianuración usados para la disolución de oro por la	

empresa Sominur. Fotografía tomado en una salida de campo realizada en junio del 2011 .....	40
3.12 Biolixiviación de material por irrigación en pilas (Sepúlveda et al. ,2005) .....	44
3.13 Proceso de biolixiviación en tanques agitados con aireación (Sepúlveda et al. ,2005).....	45
4.1 Solubilidad de cationes en función de pH (Castells, 2000) .....	49
4.2 Tanque de flotación usado en la empresa Sominur. Fotografía tomada en salida de campo realizada en junio 2011 .....	52
4.3 Espuma de flotación que contiene el metal precioso, proceso usado en la empresa Sominur. Fotografía tomada en salida de campo realizada en junio 2011 .....	52
4.4 pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de cobre en función de la concentración de cobre en solución .....	56
4.5 pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de hierro en función de la concentración de hierro en solución.....	57
4.6 pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de cinc en función de la concentración de cinc en solución .....	59
6.1 Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la primera prueba .....	72
6.2 Diagrama de flujo precipitación selectiva primera prueba .....	73
6.3 Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la validación de la primera prueba .....	75
6.4 Diagrama de flujo precipitación selectiva validación de la primera prueba .....	76
6.5 Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la segunda prueba .....	78
6.6 Diagrama de flujo precipitación selectiva segunda prueba .....	79
6.7 Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la tercera prueba .....	82
6.8 Diagrama de flujo precipitación selectiva tercera prueba .....	83
6.9 Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la cuarta prueba .....	85
6.10 Diagrama de flujo precipitación selectiva cuarta prueba .....	86
6.11 Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la quinta prueba .....	88

6.12	Diagrama de flujo precipitación selectiva quinta prueba .....	89
6.13	Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la sexta prueba .....	91
6.14	Diagrama de flujo precipitación selectiva sexta prueba .....	92
6.15	Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la validación de la sexta prueba .....	94
6.16	Diagrama de flujo precipitación selectiva validación de la sexta prueba .....	95

## INDICE DE TABLAS

TABLA	PAGINA
5.1 Composición del Medio K9 Para un litro de Solución .....	61
6.1 Validación de Métodos de Análisis en Soluciones de Metales Individuales .....	68
6.2 Validación de Métodos de Análisis en Soluciones Binarias de Metales .....	69
6.3 Validación de Métodos de Análisis en Soluciones Terciarias de Metales .....	69
6.4 Validación de Métodos de Análisis en Soluciones Cuaternarias de Metales .....	70
6.5 Características de las soluciones .....	70
VII.1.1 Limites de descarga al sistema de alcantarillado público .....	118
VII.1.1 Limites de descarga a un cuerpo de agua dulce .....	120
VII.1.1 Limites de descarga a un cuerpo de agua marina .....	122

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

#### **1.1 Antecedentes**

Hace más de veinte años, en el Ecuador se produjeron grandes descubrimientos mineros como fueron los yacimientos auríferos en las zonas de Nambija y Ponce Enríquez, a los que se suman las actividades mineras tradicionales como son las de las zonas de Zaruma y Portovelo. A partir de éstos, la actividad minera artesanal e industrial se ha desarrollado sobre todo en el sur del país, lo que ha generado grandes inversiones, sobre todo extranjeras, y cambios en la legislación minera (Flores, 1993).

Los yacimientos de oro en estos distritos mineros contienen además sulfuros metálicos, como pirita, calcopirita, arsenopirita, galena y esfalerita, los cuales, al estar expuestos a la acción del aire y del agua intervienen en una serie de fenómenos físicos, químicos y biológicos. Así, se produce la oxidación de sulfuros a sulfatos por la acción catalizadora de bacterias, tales como Thiobacillus Ferroxidans, T. Thiooxidans, T. Sulfooxidans, T. Thioparus, entre otros, además de la producción de ácido sulfúrico, el cual disuelve a los metales pesados tales como hierro, cobre y cinc. Este proceso se conoce como biolixiviación. Estas soluciones, con un alto nivel de acidez, con un pH alrededor de 2, son arrastradas por corrientes de agua o de escorrentía, tornándose en un gran contaminante de agua y suelo del sector circundante (Ballester, 1997).

Los principales focos productores de soluciones ácidas en las explotaciones mineras son los drenajes de las minas subterráneas, las escorrentías en la minería a cielo abierto y los lixiviados de las escombreras y residuos mineros (Ballester, 1997). Estas soluciones ácidas, con un importante contenido de metales pesados en solución, reciben el nombre de drenaje ácido de mina (DAM) y se las puede observar en la Figura 1.1.

El DAM contiene metales pesados tales como plomo, mercurio, hierro, cobre y cinc que son tóxicos en pequeñas concentraciones ( $LD_{10}$  para plomo 1470  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $LD_{50}$  para mercurio 30-50  $\text{mg}/\text{kg}$ ,  $LD_{50}$  para hierro 600  $\text{mg}/\text{kg}$ ,  $LD_{50}$  para cobre 50-500  $\text{mg}/\text{kg}$  y  $LD_{50}$  para cinc 180  $\text{mg}/\text{kg}$ ) y tienden a la bioacumulación. El daño que generan a las personas se debe a que los drenajes que contienen plomo, hierro, mercurio y cobre, que son muy afines al azufre, forman enlaces con las enzimas a través del azufre, impidiendo así las funciones enzimáticas. Los iones de cadmio, cobre, plomo y mercurio al unirse a las membranas celulares impiden también los procesos de transporte a través de la pared celular (Blanco, 1980; Henry & Heinke, 1999; Rico et al., 2000; Miranda et al., 2008).

Actualmente, los drenajes ácidos de mina constituyen uno de los principales problemas de contaminación ambiental que presenta la industria de la minería a nivel mundial. En la zona sur del Ecuador, varios de los yacimientos mineros están localizados en zonas de gran biodiversidad, lo que genera fragilidad y riesgo. En estas zonas existen nacimientos de agua, los que son usados para el consumo humano, para la agricultura y para los trabajos mineros; el mal manejo de las colas, relaves y arenas que se descargan directamente a los ríos y quebradas generan graves daños al ambiente (Bright et al., 2003; Moreno & Chaparro, 2009).



**Figura 1.1** Drenaje ácido de mina proveniente de pilas de material acumulado, en el distrito minero de Ponce Enríquez, provincia del Azuay, Ecuador, expuesta a lluvia, humedad y altas temperaturas de la zona. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010.

## **1.2 Los Metales Pesados y sus Efectos**

Según el Anexo 1, Libro VI del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, TULAS, se define como metales pesados a los metales con elevado número atómico que son tóxicos en pequeñas concentraciones y tienden a la bioacumulación, como son cadmio, cromo, hierro, mercurio, plomo, cinc, manganeso, entre otros. La alta toxicidad de los metales pesados se debe a que sus iones son solubles en agua y pueden ser fácilmente absorbidos por los seres vivos, y al combinarse con proteínas, enzimas o ácidos nucleicos interfieren en su funcionamiento. Así por ejemplo, el plomo inhibe el funcionamiento de los fagocitos evitando que estos capturen partículas nocivas para el organismo. En cuanto al efecto sobre las plantas, éstos inhiben el flujo de electrones de la cadena de transporte o ciclo de Calvin, de manera que las plantas expuestas a Zn, Cu, Al, Cr, Hg, entre otros muestran déficit hídrico lo

que produce efectos tóxicos. Se ha establecido que elementos como cobre y cinc, son fundamentales para la vida en concentraciones traza, pero si se supera estos límites llegan a la toxicidad; mientras que el plomo y el mercurio no son benéficos y presentan toxicidad a partir de mínimas concentraciones (Blanco, 1980; Rico et al., 2000; Yarto, 2002; Miranda et al., 2008).

**1.2.1 Cinc.** Los seres humanos absorben diariamente alrededor de 10 a 15 mg de cinc y el contenido normal de éste en los tejidos está entre 10 y 200 µg/g. Se presenta de forma natural en el agua, así en los ríos contienen generalmente entre 5 y 10 µg/l de cinc. El cinc elemental no reacciona con el agua, pero cuando se presenta en forma de hidróxido forma un compuesto insoluble y a partir de concentraciones de 2 mg Zn<sup>2+</sup>/l es cuando el agua toma un sabor desagradable. Según la Organización Mundial para la Salud el límite permitido es de 5 mg Zn<sup>2+</sup>/l (Lauwerys, 1994; Lenntech, 2009).

El cinc que se encuentra en el ambiente es debido a actividades industriales como la extracción minera, la combustión de carbón y residuos del procesado de acero. El mineral del cinc más común es la blenda (ZnS). En la industria metalúrgica existen riesgos de intoxicación especialmente por la presencia de arsénico, magnesio, cadmio y plomo en las menas de cinc. Las sales de cinc, como el sulfato de cinc, son corrosivas para la piel, astringentes, y además son irritantes para el tubo digestivo (Lauwerys, 1994).

El cinc es un mineral que los seres humanos y animales necesitan en su nutrición, pero su consumo en cantidades excesivas puede perjudicar su salud. El límite máximo permitido es de 11 y 8 mg/l para un hombre y mujer adulta, respectivamente. La presencia de cinc elemental en el agua no es un riesgo, pero cuando se encuentra en forma de arsenato de cinc y cianuro de cinc, pueden ser

extremadamente peligrosos. En cuanto a la fitotoxicidad, se la debe tener muy en cuenta ya que en muchos casos los lodos que provienen de plantas de tratamiento de aguas residuales se utilizan en la agricultura y silvicultura. Muchos peces pueden acumular cinc en su cuerpo al desarrollarse en aguas contaminadas, los cuales al ser consumidos puede producir en las personas fiebre, vómito acompañado de dolor de estómago y diarrea sanguinolenta, por lo que la concentración de cinc no debe sobrepasar los límites de 3 g/kg de pez. La llamada fiebre de los humos metálicos puede producirse al inhalar los vapores de cinc. Los síntomas son escalofríos, fiebre irregular, náuseas, cefaleas, dolores en las extremidades, cansancio, entre otras (Programa ambiental regional para Centroamérica, 2004; Lenntech, 2009).

**1.2.2 Cobre.** Es un elemento traza que es esencial para la salud de los seres humanos, además de ser un micronutriente esencial de la mayoría de los organismos. Se lo puede encontrar en muchos alimentos, en el agua y en algunos casos en el aire, pero en concentraciones altas es perjudicial para la salud. La causa de muerte por cobre se produce cuando la cantidad de éste supera los 250 mg/día. Compuestos de cobre se los encuentran en el agua y en el suelo, siendo los más peligrosos para los seres humanos los solubles o los usados en la agricultura como abonos y pesticidas, como por ejemplo la cal cúprica y los quelatos de cobre. A nivel doméstico, el cobre puede ingresar a sistemas acuosos a través de las tuberías de las casas por efecto de la corrosión de las mismas. De igual forma, fragmentos de cobre o de sus aleaciones pueden producir chalcosis o uveítis. La chalcosis consiste en la acumulación de cobre en los tejidos de los ojos que puede causar la pérdida de los ojos; mientras que la uveítis es la hinchazón e irritación de la úvea, la capa media del ojo que suministra la mayor parte del flujo sanguíneo a la retina. Por otro lado, períodos cortos de inhalación de vapores de cobre producen envenenamiento que se manifiesta de manera inmediata con fiebre, escalofríos, dolores musculares y vómito. Si la exposición es por períodos largos,

puede producir anorexia, hepatomegalia y decoloración de la piel y pelo (Wright, 2003; Programa Ambiental Regional para Centroamérica, 2004; Lenntech, 2009).

En cuanto al daño al ambiente, la producción del cobre cada vez sigue creciendo por su gran requerimiento a nivel industrial, lo que hace que se lo encuentre cada vez más acumulado en los barros de orillas de ríos y en vertederos. Se lo libera en la naturaleza por actividades humanas como la industria minera, actividades agrícolas y de manufactura, y por la liberación de aguas residuales a ríos y lagos. El cobre también es liberado desde fuentes naturales como por ejemplo volcanes, vegetación en descomposición e incendios forestales. El cobre que pasa al suelo formando lodos se adhiere fuertemente a la materia orgánica y puede viajar grandes distancias en el agua superficial suspendido en forma de iones libres (Programa Ambiental Regional para Centroamérica, 2004; Lenntech, 2009).

Por estas características, el cobre se puede acumular en plantas y animales; cuando está presente en suelos genera pérdidas en zonas agrícolas ya que muy pocas plantas pueden vivir en esas condiciones. Además, afecta en la actividad de microorganismos y lombrices de tierra ya que puede disminuir la descomposición de la materia orgánica. Se ha logrado determinar que cuando las plantas son cultivadas con aguas residuales en las cuales la concentración del cobre es elevada, además del cinc y níquel que actúan solos o combinados, generan toxicidad dependiendo de la especie cultivada y del tipo de suelo, pero para un mismo peso el cobre es dos veces más tóxico que el cinc y el níquel es ocho veces más fitotóxico que el cinc. En cuanto a los animales, los peces mueren debido a pequeñas concentraciones de cobre, mientras que los animales superiores presentan daños cerebrales cuando se producen envenenamientos por cobre (Wild, 1988; Lentech, 2009).

**1.2.3 Plomo.** Es uno de los metales más dañinos para la salud humana. Se acumula en múltiples sistemas del cuerpo humano y puede ingresar a través de los alimentos, agua y aire. Las mayores concentraciones de plomo que se han determinado en el ambiente son producidas por actividades humanas, como lo es en el uso del plomo para la gasolina de los autos, cuya combustión genera compuestos de plomo muy peligrosos como cloruros, bromuros y óxidos. Sin embargo, en el Ecuador ya no se comercializa gasolina con plomo. El plomo se caracteriza porque interacciona con los aminoácidos, hemoglobina, enzimas y ácidos nucleicos, por lo que interfiere en procesos metabólicos, es por ello que a altas concentraciones puede causar retardo mental o trastornos de comportamiento, inclusive puede favorecer los problemas cardíacos o de hipertensión arterial (Henry & Heinke, 1999; Lentech, 2009).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 0.6 % de la morbilidad se debe a exposiciones al plomo, sobre todo en los países en desarrollo. El valor límite biológico en la sangre es de 70 mg de Pb en 100 ml de sangre. Según recomendación de la OMS, la ingestión máxima de plomo para un adulto es de 3 mg de plomo a la semana y para los niños es 1 mg a la semana. Al ser los niños los más sensibles, éstos presentan problemas de discapacidad intelectual, producto del envenenamiento por plomo, además de anemia. En los adultos se producen neuropatías periféricas, lesiones cerebrales, abortos, daños en el tubo digestivo y riñón, y en los hombres puede ser causa de infertilidad. La intoxicación producida por plomo, o saturnismo, se manifiesta con fatiga, dolores de todo el cuerpo, anorexia, intensos calambres a nivel abdominal, presión elevada, entre otros. El plomo inhibe la síntesis de la hemoglobina produciendo finalmente anemia. Últimamente, el uso de plomo como colorante blanco en las pinturas y como aditivo en la gasolina ha disminuido, pero al ser el plomo uno de los metales más tóxicos, es un riesgo y un contaminante ambiental que afecta a toda la población que está

cerca de una zona de explotación minera (Sapiña, 2006; Floria, 2007; Miranda et al., 2008; Kumar et al., 2008; Lenntech 2009).

En cuanto a los efectos ambientales, la presencia de óxidos de plomo y algunas de sus sales solubles en agua, como acetato, nitrato y carbonato, son dañinas. Sobre las plantas, éste inhibe la germinación de las semillas y retarda su crecimiento. Cuando el plomo está en altas concentraciones en el suelo genera desequilibrios en las proporciones de los nutrientes minerales de los tejidos de las plantas en crecimiento (Lenntech, 2009).

**1.2.4 Hierro.** El hierro es un elemento traza para gran parte de organismos, además es el cuarto elemento más abundante en la Tierra. Uno de los compuestos de hierro, la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), genera problemas ecológicos, ya que, al entrar en contacto con el agua y el aire del ambiente, ésta se descompone, generándose óxidos de hierro y ácido sulfúrico. Generalmente la pirita viene acompañada de otros metales que también se pueden disolver en condiciones favorables de pH; así es el caso de acuíferos contaminados, en donde el pH es muy ácido, lo que aumenta la solubilidad del aluminio, el cual se acumula en las branquias de los peces y produce su muerte (Lenntch, 2009).

La inhalación de polvos o humos de hierro genera irritación local de los pulmones y del tracto gastrointestinal. Si el polvo inhalado contiene óxido de hierro en concentraciones superiores a 30 mg/kg, éste puede originar neumoconiosis, que es un conjunto de enfermedades pulmonares producidas por la deposición de residuos sólidos inorgánicos en los bronquios, los ganglios linfáticos o el parénquima pulmonar, que incrementan el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón. En los animales el hierro puede actuar como una sustancia co-carcinogénica, en presencia de otras sustancias carcinogénicas. El hierro (III)-O-arsenito pentahidratado,

$\text{As}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , es un compuesto persistente en el ambiente, que puede contaminar aire, agua y suelo. Esta sustancia al calentarse produce humos tóxicos de arsénico y hierro, provocando tos, jadeo, dolor de garganta, náuseas, vómitos, dolor abdominal, entre otros. En suelos tropicales con pH ácido, el exceso de óxido de hierro se presenta con decoloración en las raíces de las plantas (Arauz, 1998; Lenntech, 2009).

La intoxicación por ingesta de hierro en niños y adolescentes produce un efecto corrosivo al llegar al intestino delgado, que se puede dar en cuatro etapas. Entre la media hora y las seis horas de intoxicación se evidencian vómito y dolor abdominal. Entre las seis y las veinticuatro horas, casi no se evidencian síntomas, pero el hierro se acumula en las mitocondrias, de manera que alrededor de las cuarenta horas ya existe una toxicidad sistémica con presencia de shock, problemas cardíacos y necrosis hepática. Entre las dos a las ocho semanas se presenta una estenosis y obstrucción del píloro (Polín & Ditmar, 2006).

### **1.3 Objetivos**

**1.3.1 Objetivo general.** El objetivo de este trabajo es utilizar la precipitación selectiva para recuperar hierro, cobre y zinc de soluciones ácidas producidas por biolixiviación durante la extracción de metales preciosos a nivel laboratorio y de drenaje ácido de mina natural, para de esta forma cumplir con las regulaciones ambientales respecto a la descarga de efluentes y disminuir el efecto de la contaminación ambiental producida por los drenajes ácidos de mina.

**1.3.2 Objetivos específicos.** Los objetivos específicos son: 1) Validar métodos de análisis volumétricos para la determinación de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Fe total,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , que puedan ser usados en el campo, evitando así el uso de equipos

sofisticados, 2) Generar soluciones de biolixiviación con características similares al drenaje ácido de mina natural para realizar las pruebas de precipitación selectiva de los metales pesados en solución, y 3) Precipitar hidróxidos metálicos lo más puros posibles, de soluciones de biolixiviación natural y generadas en procesos controlados en laboratorio, los cuales tienen potencial aplicación industrial.

## CAPÍTULO 2

### MARCO LEGAL DE LA ACTIVIDAD MINERA EN EL ECUADOR

#### 2.1 Marco Legal Ambiental Específico

Para el desarrollo de las actividades mineras sustentables en el territorio ecuatoriano se deben considerar los siguientes cuerpos legales, principalmente:

- Constitución de la República del Ecuador.
- Ley de Gestión Ambiental.
- Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS).
- Ley de Aguas.
- Ley de Patrimonio Cultural.
- Reglamento Ambiental para Actividades Mineras en el Ecuador

**2.1.1 Constitución de la República del Ecuador (2008).** La Constitución de la República del Ecuador, aprobada en el Referendo del 28 de Septiembre del 2008, enumera y describe los derechos y garantías que en materia ambiental y temas relacionados tienen los habitantes del País, que constan en los artículos 3, 5, 7, 14, 15, 66, 71, 72, 73, 74 y 84. Entre los principios fundamentales se encuentran los de proteger el patrimonio natural y cultural del País. Se destacan como deberes primordiales del Estado el proteger el patrimonio natural, promover el desarrollo sustentable y la justa distribución de recursos, preservación del medio ambiente y el respeto a la biodiversidad, de manera que la población pueda desarrollarse en un ambiente sano y amigable con el medio ambiente para lograr una buena calidad de

vida. Para ello tanto en el sector público como privado se promoverá el uso de tecnologías limpias y energías alternativas que no afecten a la naturaleza, y si lo hacen deberán indemnizar a la población que dependa de dichos sistemas naturales afectados. Es derecho de cualquier persona, pueblo o comunidad beneficiarse del ambiente y las riquezas que le brinda la naturaleza para tener un buen vivir, pero la producción, uso y aprovechamiento de los servicios ambientales los regulará el estado ya que no son susceptibles de apropiación, siendo también deber y responsabilidad de todo ecuatoriano defender sus recursos naturales.

**2.1.2 Ley de Gestión Ambiental (1999).** La Ley de Gestión Ambiental, publicada en el Registro Oficial No. 245 del 30 de julio de 1999, es la norma macro respecto a la política ambiental del Estado Ecuatoriano y de todos los que ejecutan acciones relacionadas con el ambiente en general. La Ley establece la existencia de una autoridad ambiental nacional y de autoridades seccionales.

En esta ley están sentados los principios y directrices de política ambiental que establecen las obligaciones, responsabilidades, límites permisibles y sanciones tanto de los sectores público y privado en la realización de proyectos, los cuales serán previamente calificados por organismos de control con función precautelatoria de acuerdo con el Sistema Único de Manejo Ambiental. La ley además se sujeta a los principios de solidaridad, cooperación y de reciclaje de desechos por medio del uso de tecnología amigable con el medio ambiente y respetando las culturas y prácticas tradicionales, de manera que la población directamente afectada podrá dar sus criterios y observaciones durante el desarrollo de los proyectos, lo cual consta en los artículos 1, 2, 19 y 20.

En el artículo 21 de esta Ley se define la obligatoriedad para el ejecutor de un proyecto de implementar un sistema de manejo ambiental, que contendrá como

requisitos la elaboración de estudios de línea base, evaluación del impacto ambiental, evaluación de riesgos, planes de manejo, planes de manejo de riesgo, sistemas de monitoreo, planes de contingencia y mitigación, auditorías ambientales y planes de abandono.

De acuerdo con el artículo 23, la evaluación del impacto ambiental comprende tres aspectos que son: 1) La estimación de los efectos causados al área afectada que comprende la población, biodiversidad, el paisaje, la estructura y función de los ecosistemas, 2) las condiciones de tranquilidad públicas y de perjuicio ambiental, y 3) la incidencia que el proyecto tendrá en el patrimonio histórico, escénico y cultural del sector afectado.

**2.1.3 Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, TULAS (2002).** El propósito del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, promulgada mediante Decreto Ejecutivo 3399 y 3516, y publicada en el Registro Oficial 725 del 13 y 16 de Diciembre del 2002, es el de regular las actividades medio ambientales en el país. Está compuesto por 9 libros que son: Libro I, de la Autoridad Ambiental, Libro II, de la Gestión Ambiental, Libro III, del Régimen Forestal, Libro IV, de la Biodiversidad, Libro V, de la Gestión de los Recursos Costeros, Libro VI, de la Calidad Ambiental, Libro VII, del Régimen Especial: Galápagos, Libro VIII, del Instituto para el Ecodesarrollo Regional Amazónico ECORAE, y Libro IX, del Sistema de Derechos o Tasas por los Servicios que presta el Ministerio del Medio Ambiente y por el uso y aprovechamiento de bienes nacionales que se encuentran bajo su cargo y protección.

En el libro VI, Del Control Ambiental, Capítulo IV, se establece que todo nuevo proyecto, ampliaciones o modificaciones a cualquier obra realizado por cualquier tipo de persona o institución que pudiese provocar contaminación debe presentar un

estudio de impacto ambiental en el que conste un plan de manejo ambiental según lo establecido en el Sistema Único de Manejo Ambiental, en el cual se demostrará que en todo el proceso se cumplen con las normas técnicas establecidas. De igual manera, el plan de manejo ambiental deberá constar un programa de monitoreo y seguimiento que establecerá los aspectos ambientales, impactos y parámetros de la organización a ser monitoreados, los tiempos y la frecuencia como se presentarán los reportes de los resultados a la entidad de ambiental de control, como establecen los artículos 58 y 59.

En el Libro VI, de la Calidad Ambiental, contiene siete anexos, seis de los cuales hacen referencias a normas de calidad ambiental (para cada uno de los diferentes componentes ambientales); siendo estas: Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua, Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados, Norma de Emisiones al Aire desde Fuentes Fijas de Combustión, Norma de Calidad del Aire Ambiente, Límites Permisibles de Niveles de Ruido Ambiente para Fuentes Fijas y Fuentes Móviles, y para Vibraciones y Norma de Calidad Ambiental para el Manejo y Disposición Final de Desechos Sólidos No Peligrosos

Dentro de las normas de calidad ambiental se establecen: límites permisibles, disposiciones y prohibiciones, responsabilidades, normas de aplicación general para distintos usos, criterios de remediación, criterios de calidad y métodos y procedimientos para determinar la presencia de contaminantes en cada uno de los recursos. La Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua, presenta los parámetros de descarga máxima permisible para el sistema de alcantarillado público, un cuerpo de agua dulce y un cuerpo de agua marina en las tablas 11, 12 y 13 respectivamente. Dichas tablas se encuentran en el Anexo 7.

**2.1.4 Ley de Aguas (1994).** La ley No. 224, publicada en el Registro Oficial Suplemento 558-S del 28 de Octubre de 1994, en los artículos 12 y 22 el Estado garantiza a los ciudadanos el uso del agua a la cual se debe dar un uso eficiente y a favor de la producción, además es prohibida su contaminación, pues puede afectar a la salud de la población y al desarrollo de animales y plantas, lo que será controlado por el Instituto Ecuatoriano de Recursos Hidráulicos, en colaboración con el Ministerio de Salud Pública y las demás entidades estatales.

En el artículo 40, dentro del Título VII, se concede el uso del agua para la generación de energía en las actividades industriales y mineras, las mismas que deben ser devueltas al cauce público, por lo que las mismas deberán ser tratadas de acuerdo como lo establece el Instituto Ecuatoriano de Recursos Hidráulicos.

Dentro del reglamento general de aplicación de la Ley de Aguas en el capítulo XXIII referente a la conservación y contaminación de las aguas se considera que para efectos de aplicación del artículo 22 de esta Ley, el agua se considera contaminada, si esta presenta deterioro en sus características físicas, químicas o biológicas, por causa de elementos tales como materia sólida, líquida, gaseosa, radioactiva o sustancias que limiten de forma parcial o total su uso doméstico, industrial, agrícola, entre otros. Se considera un cambio nocivo en el agua si se generan estos por el efecto de contaminantes sólidos, líquidos o gaseosos o por cualquier otra acción que provoque el deterioro del agua de manera que cambien sus características físicas, químicas o biológicas, generando daño a corto o largo plazo para uso doméstico, agrícola, industrial, entre otros. Para esto todas las industrias y las municipalidades están en la obligación de realizar un análisis periódico de los efluentes de agua, para de esta manera determinar el grado de contaminación. Todo esto será supervisado y comprobado, si es necesario, por el Consejo Nacional de Recursos Hídricos, y si se encuentran índices superiores a los límites

establecidos, el causante debe realizar el tratamiento de dicha agua sin perjuicio a las sanciones que determina el artículo 77 de la Ley de Aguas y en los artículos 90,91,92.

**2.1.5 Ley de Patrimonio Cultural (2004).** La Ley de Patrimonio Cultural, Codificación 27, publicada en el Registro Oficial 465 del 19 de Noviembre del 2004, en los artículos 4 y 7 establece las funciones y atribuciones del Instituto de Patrimonio Cultural, así como también declara el tipo de bienes que pertenecen al patrimonio cultural del Estado. Cuando se trata de bienes inmuebles, el instituto de patrimonio delimitará su área de influencia de acuerdo al entorno ambiental y paisajístico necesario para proporcionarle una visibilidad adecuada. Además para cualquier entidad pública o privada que ejecuten proyectos que determinen la transformación del paisaje por efecto de movimiento de tierra, inundación o recubrimiento de la superficie natural, entre otros, deben asegurarse que cumplan con el reglamento correspondiente de los artículos del 15 al 30 de la Ley de Patrimonio Cultural.

En los artículos 4 y 7, la ley dispone que son patrimonio del Estado, derecho de propiedad ejercido a través del Instituto Nacional de Patrimonio Cultural, los bienes arqueológicos que se encontraren en el suelo o el subsuelo y en el fondo marino del territorio ecuatoriano, sean éstos de cerámica, metal, piedra o cualquier otro material, restos humanos o de la flora y de la fauna, perteneciente a las épocas prehispánica y colonial.

En el artículo 13, la Ley establece la imposibilidad de realizar cualquier tipo de cambios a los bienes pertenecientes al Patrimonio Cultural sin que se tenga la autorización pertinente de dicho instituto y en lo referente a la explotación minera, cualquier que sea la actividad que se realice quedan a salvo los derechos que tiene

el Estado Ecuatoriano sobre monumentos y objetos de interés arqueológico y paleontológico que pudiesen encontrarse mientras se realice las actividades mineras tanto en la superficie como en el subsuelo de cualquier zona. Si se diera cualquier hallazgo se debe informar al Instituto Nacional de Patrimonio Cultural y suspenderán todas las labores en el sitio.

**2.1.6 Reglamento Ambiental para Actividades Mineras en el Ecuador (2009).** La regulación de las actividades mineras en el Ecuador ha pasado por una serie de cambios y modificaciones, producto del avance y madurez de la legislación ecuatoriana. De la misma manera, la reglamentación ambiental de las actividades mineras, con el fin de alcanzar una actividad sustentable y sostenible en el tiempo, también ha sufrido un cambio sustancial.

A continuación constan los Acuerdos Ministeriales, Instructivos, Leyes y Reglamentos que rigieron las actividades mineras en el país, hasta la vigencia de la actual Ley de Minería publicada en el Registro Oficial No. 517 del 29 de Enero del 2009, del Reglamento General de la Ley de Minería, Decreto No. 119 del 4 de Noviembre del 2009 y del Reglamento Ambiental para Actividades Mineras en el Ecuador, Decreto Ejecutivo No. 121 del 4 de Noviembre del 2009.

El primer acuerdo interministerial es el número 39 que corresponde a la Comisión Especial para concesiones mineras en áreas de Patrimonio Forestal del Estado y Bosques y Vegetación Protectores. Posteriormente, el 9 de Noviembre de 1985 se crea el Instructivo para la Preparación de Informes y Estudios de Impacto Ambiental que consta en el Registro Oficial N° 330. La Ley de Minería No. 126, que consta en el Registro Oficial S695 del 31 de mayo de 1991 y sus reformas (Ley para la promoción de la inversión y la Participación Ciudadana "TROLE II", publicada en el Registro Oficial N° 144 del 18 de agosto de 2000). El 24 de octubre de 1991 se

establece el Reglamento General de la Ley de Minería, publicada en el Registro Oficial N° 797. A continuación, el 30 de julio de 1994 se establece el Reglamento de Seguridad Minera que consta en el Registro Oficial N° 999. Posteriormente, el 12 de septiembre de 1997 se publica el Reglamento Ambiental para las Actividades Mineras en la República del Ecuador en el Registro Oficial N° 151. Para el año 2001, el 17 de abril, se establece el Reglamento General Sustitutivo del Reglamento General de la Ley de Minería publicado en el Registro Oficial N° 307. Al año siguiente el 13 de diciembre del 2002 se crea el Instructivo para la presentación de Estudios Ambientales Mineros, mediante Decreto Ejecutivo N° 410 y consta en el Registro Oficial N° 724. , el 31 de marzo del 2003 se crea el Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, Título IV del Libro VI del TULAS, mediante Decreto Ejecutivo 3399 y 3516, publicados en el Registro Oficial 725 del 13 y 16 de Diciembre del 2002.

De la actual normativa que regula las actividades mineras, y de su reglamento ambiental, artículos 1,8 y 25 Registro Oficial No 517 del 29 de enero del 2009, se establece que la Ley de Minería es la encargada de normar los derechos del Estado para administrar, regular, controlar y gestionar el sector minero con la finalidad de asegurar la sostenibilidad ambiental y social de los nuevos proyectos que se realicen en el País. Para ello se crea la Agencia de Regulación y Control Minero, que es el organismo técnico-administrativo del Estado que se encarga de vigilancia, auditoría, intervención y control de toda la actividad minera que realicen las empresas privadas, mixtas, a pequeña escala, artesanal, entre otras con la finalidad de lograr un adecuado aprovechamiento de los recursos mineros y justo beneficio para el Estado. Así también se prohíbe la extracción de recursos no renovables en áreas protegidas, salvo petición fundamentada al Presidente de la República como lo determina el artículo 407 de la Constitución del Ecuador.

Para la realización de actividades mineras es necesario contar en todos los casos con la aprobación del Estudio de Impacto Ambiental y el informe sobre la afectación a áreas protegidas por parte del Ministerio del Ambiente como indica el artículo 26 del Registro Oficial No. 517 del 29 de Enero del 2009. Dentro de las zonas urbanas se requiere la aprobación del Concejo Municipal de acuerdo con el ordenamiento territorial y la planificación del desarrollo económico social cantonal. Se requiere también la autorización de la autoridad única del agua en todo cuerpo de agua o en las áreas limítrofes con zonas destinadas para la captación de agua para consumo humano o riego, como lo establece la ley que regula los recursos hídricos. Si en la zona en donde se realizará el proyecto minero pudiera haber vestigios arqueológicos o de patrimonio natural y cultural, debe tener la aprobación obligatoria del Instituto Nacional de Patrimonio Cultural.

Para la aplicación de la Ley de Minería, artículos 1, 2, 4, 14, 15 del Decreto Presidencial No. 119 del 4 de Noviembre del 2009, se requiere de una normativa para su aplicación. Para ello se crea el Reglamento General de la Ley de Minería, en la cual se promueve la innovación tecnológica y la investigación, con la finalidad de fortalecer el sector minero y generar desarrollo sustentable, en donde se cuide el ambiente, se fomenta la participación ciudadana en toma de decisiones, permite acceder al registro a mineros artesanales, pequeños mineros y de sustento. Se promueve programas especiales de asistencia técnica, seguridad minera, formación profesional, entre otras, de parte del ministerio sectorial.

Se presentará además un informe semestral de producción, por medio del formulario expedido por la Agencia de Regulación y Control Minero, el mismo que deberá contener entre otras un plan de manejo ambiental de remediación en curso de labores de exploración y explotación. De igual manera, las concesiones o permisos de las actividades mineras pueden suspenderse por el incumplimiento de la Licencia

Ambiental, si la autoridad competente dispuso su suspensión por el incumplimiento de métodos y técnicas que contempla el Plan de Manejo Ambiental, Capítulo II, artículos 72 y 95 del Decreto Presidencial No. 119 del 4 de Noviembre del 2009.

El Reglamento Ambiental para Actividades Mineras en el Ecuador consta en el Capítulo I, Artículo 1 y 2 del Decreto Presidencial No 121 del 16 de Enero del 2009, Regula a nivel de todo el territorio ecuatoriano las actividades mineras de prospección, exploración, explotación, beneficio, procesamiento, fundición, refinación, comercialización y cierre total o parcial de labores en las minas. Su objetivo es promover el desarrollo sustentable de la minería mediante la creación de normativas y procedimientos que permitan prevenir, controlar, remediar, entre otros los efectos que las actividades mineras generen sobre el medio ambiente y la población.

En el Capítulo III, artículo 11 del Decreto Presidencial No 121 del 16 de Enero del 2009, del proceso de licenciamiento ambiental, se establece que previo a la realización de cualquier actividad minera se debe presentar al Ministerio del Ambiente el estudio de impacto ambiental de acuerdo con este reglamento y la normativa ambiental vigente, el mismo que debe identificar, describir y valorar en forma precisa los posibles efectos socio económicos y ambientales de la realización del proyecto minero, contendrá además el plan de manejo ambiental el cual indique las acciones requeridas para prevenir, mitigar, controlar, corregir ,reparar, entre otros los posibles impactos ambientales negativos, así como también resaltar los positivos que generará el desarrollo de la actividad minera. Se presentará también el cronograma y presupuesto del proyecto. De igual manera, el plan de manejo ambiental constará de un plan de evaluación, monitoreo de las posibles contingencias de abandono, cierres totales o parciales de operaciones en la minera, además de cronogramas y presupuestos.

## CAPÍTULO 3

### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 3.1 La Minería

Minería es la actividad extractiva de obtención selectiva de rocas, minerales y combustibles de la corteza terrestre para trabajarlas, procesarlas y convertirlas en bienes de valor económico (Sánchez, 1997; Estudios Mineros del Perú, 2009).

**3.1.1 Objetivos de las actividades mineras.** Los objetivos de la minería sustentable consisten en extraer minerales de la corteza terrestre limitando al máximo los daños ambientales que pudieran ocasionar en la zona; y cuando se agote el material de la mina, realizar actividades para recuperar la misma. Debe aportar además al desarrollo de la localidad, aumentar el empleo, permitir la participación de las comunidades indígenas, y contribuir a diversificar las economías regionales compensando así la pérdida definitiva del material no renovable por la explotación de las minas (Yáñez & Molina, 2008).

En el Ecuador la actividad minera es mayoritariamente de pequeña escala en cuanto se refiere a la minería del oro y mediana respecto a materiales de construcción. Mundialmente la minería de gran escala en su mayor parte está dirigida a la minería no metálica de rocas y minerales industriales, mientras que en la minería de pequeña escala busca obtener una amplia gama de productos, explotar nuevos yacimientos, y generar fuentes de trabajo, pero tiene como limitante el bajo

desarrollo tecnológico, precarias condiciones de seguridad e higiene; lo que finalmente contribuye al deterioro ambiental (Cornejo, 2006).

**3.1.2 Productos de las actividades mineras.** Los productos de la minería están presentes en muchas actividades humanas. Así por ejemplo, en la industria de la construcción se utiliza caliza, arcillas y yeso para elaborar cemento. Para acabados de construcción se usa granito, mármol, aluminio, entre otros. En la industria de la pintura se utiliza carbonato de calcio; cadmio se usa como pigmento en plásticos y cerámicos y como estabilizador en la manufactura de PVC. Hierro, carbono, y magnesio se utilizan como materia prima para elaborar acero. En siderurgia se usa molibdeno para darle mayor temple al acero a elevadas temperaturas, y para blindajes se añade níquel y cromo al acero (Babor & Ibarz, 1977).

En joyería se utiliza oro, plata, platino, y gemas como diamantes, rubíes, esmeraldas, entre otras. En la industria automotriz se usa el plomo para la elaboración de baterías y se adiciona a la gasolina para generar una mayor compresión y evitar que la mezcla, aire-gasolina, detone sola. Para elaborar lápices se usa grafito. En la industria de fertilizantes se usa fosfatos de amonio, calcio, sulfato de potasio y nitrato de sodio. Selenio se utiliza en la industria del vidrio y en la electrónica como semiconductores en células fotoeléctricas, ya que el selenio posee propiedades eléctricas al recibir la luz. Al cloruro de sodio se lo utiliza como estimulante de las papilas gustativas con lo que se realza el sabor de los alimentos y como conservante de carnes y pescados. En algunas localidades se añade iodo en la sal de mesa para prevenir el bocio. El yodo es también usado en medicina como antiséptico (Babor & Ibarz, 1977; Estudios mineros del Perú, 2009; Comisión chilena del cobre, s/f).

La mayor parte del suministro de energía en el mundo se obtiene de los combustibles fósiles como son carbón, alquitrán, petróleo o gas natural, los cuales por combustión producen dióxido de carbono, por lo que se los considera combustibles sucios ya que son parcialmente causantes de la contaminación ambiental y la degradación de la Tierra. Existe también la producción de energía a partir de plutonio-239 o uranio que es obtenido a partir de óxidos de minerales de uranio como la pechblenda, que consta de un 99,3% del isótopo de uranio-238. El 0,7% es el isótopo uranio-235 y el 0,006% es uranio-234, pero sólo el U-235 es fácilmente fisionable con neutrones térmicos. Las centrales nucleares aprovechan la energía producida por la fisión que se produce de manera controlada en un reactor nuclear, así la teoría clásica establece que cuando se bombardea al U-235 con neutrones térmicos (neutrones lentos), el núcleo progenitor se fracciona en dos nuevos núcleos más ligeros, se libera además neutrones rápidos con velocidades de cerca de 20.000 km/s, partículas elementales como los neutrinos, partículas  $\beta$ , radiación gamma y energía. Estos neutrones rápidos a su vez chocan con nuevos núcleos produciéndose una reacción en cadena que genera gran cantidad de energía térmica que el agua pesada absorbe en un intercambiador de calor bajo presión convirtiéndolo en vapor. El vapor bajo presión realiza trabajo mecánico para el suministro de energía cinética de rotación para la turbina de vapor la cual está acoplada al generador que produce energía eléctrica (De Lucas et al., 2004; Kerr & Ruth, 2009).

**3.1.3 Ventajas y desventajas de las actividades mineras.** Entre las ventajas de la explotación minera está la creación de fuertes de trabajo lo que en algunos sectores genera mejoras en la calidad de vida de la población, optimizando así servicios básicos de salud pública, agua potable, luz, entre otras. Otro aspecto importante es que los productos que se obtienen de los procesos mineros son fuente de divisas

por la exportación de los mismos y materia prima para la industria local (Arguedas, 2010).

Otra desventaja es que las economías que son dependientes de las exportaciones de minerales son más sensibles a sufrir impactos económicos, lo que afecta a personas con escasos recursos por su incapacidad para protegerse y mitigar este efecto. Además, la minería generalmente produce mayores desigualdades económicas, lo que a la vez reduce los efectos del crecimiento económico para disminuir la pobreza. Así, el boom que genera la minería incrementa el tipo de cambio y el salario real lo que afecta a la industria agrícola y a la industria, lo que afecta también la diversificación de las exportaciones. Estos fenómenos acrecentan la pobreza y la insatisfacción social lo que afecta a las democracias (Robilliard, 2005).

La producción minera genera desechos que generalmente contienen azufre, arsénico y metales pesados, lo que produce contaminación de suelos y degradación de los recursos hídricos cercanos a las zonas mineras. La contaminación de éstos impide que se los pueda utilizar para irrigar suelos agrícolas (Claude, 1997; Ministerio de Energía y Minas del Ecuador, 2000).

Todo proceso minero de explotación o de producción genera residuos sean líquidos o sólidos. Uno de los residuos más contaminantes es el drenaje ácido de roca (DAR) el cual se forma en condiciones mineralógicas ricas en sulfuros, y en la presencia de oxígeno y agua. Además, los contenidos de metales pesados en estos residuos mineros los hacen muy peligrosos por la toxicidad de los mismos. Este drenaje ácido de roca se caracteriza por tener un pH inferior a 2 con concentraciones elevadas de sulfatos y de metales pesados. En países en donde se explota mediante minería artesanal y de pequeña escala con falta de tecnificación,

hace que no se traten de manera adecuada los residuos y colas de los procesos mineros y tampoco los residuos domésticos, lo que favorece el desarrollo de enfermedades debido a que los mineros están expuestos a sustancias tóxicas y microorganismos patógenos, (Díaz, 1997; Ministerio de Energía y Minas del Ecuador, 2000).

Según estudios de la Subsecretaría de Protección Ambiental, en el Ecuador la minería ha generado considerables daños, sobre todo en las zonas de Portovelo, Zaruma , Nambija, San Gerardo, y Ponce Enríquez, en donde los principales contaminantes son el cianuro, mercurio y metales pesados, los cuales han contaminado ríos, debido a que las colas de los procesos metalúrgicos son desechados directamente a éstos, lo que ha generado la destrucción de toda forma de vida superior en ciertas zonas y la mala calidad del agua, haciéndola inservible para el consumo humano, regadíos o criaderos acuáticos (Ministerio de Energía y Minas del Ecuador, 1999).

### **3.2 Minería del Oro**

El Ecuador se encuentra en el Circulo de Fuego del Pacífico, y está atravesado por la Cordillera de los Andes, lo que favorece la presencia de mineralizaciones metálicas con la presencia de minerales auríferos, sobre todo en la zona centro-sur que corresponde a las provincias de Pichincha, Cotopaxi, Chimborazo, Azuay, El Oro, Loja y Zamora Chinchipe, en donde se pueden destacar yacimientos del tipo epitermal, filones, sulfuros masivos con contenido de oro, plata, cobre, plomo, cinc, entre otros. En la zona norte, en la Provincia de Esmeraldas son notables los yacimientos secundarios, en donde el oro se encuentra en placeres o terrazas. No es evidente el yacimiento primario de donde se originan estos placeres. La actividad minera para extraer oro en el Ecuador se la considera en un 90% de pequeña

escala, subdividida en: a) minería artesanal, b) de subsistencia, c) pequeña minería a nivel básico y d) la de nivel medio (Villas-Boas & Aranibar, 2003). La Figura 3.1 muestra la zona minera de Nambija donde se realiza minería artesanal.

La minería artesanal se caracteriza por su alto nivel de trabajo manual y baja utilización de herramientas electro-mecánicas, en donde la recuperación del oro se consigue mediante métodos manuales y no se utilizan procesos químicos. La inversión de capital es baja y por lo general no está legalizada.

En la minería de subsistencia se explotan vetillas de cuarzo aurífero con herramientas manuales. La minería a nivel básico implica inversión de capital que les permite tener una planta eléctrica y un campamento con alimentación para el personal. Utilizan explosivos para obtener la mena y alquilan molinos para procesar



**Figura 3.1** Población de Nambija, provincia de Zamora, Ecuador, en donde se realizan actividades de minería artesanal. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en noviembre del 2010.

el mineral. Finalmente la pequeña minería tecnificada cuenta, a más de lo anterior, con trituradoras, molinos de ruedas, vagones, celdas de flotación, tanques cianuradores, cilindros amalgamadores, entre otros. Su problema es la competitividad, la recuperación de oro es inferior al 60% y generan grandes impactos ambientales (Villas-Boas & Aranibar, 2003).

### **3.3 Procesamiento de Minerales**

Los métodos para procesar minerales son específicos, ya que dependen de las características físicas y químicas del mineral a tratar. Además, se debe tener en cuenta la localización y características geológicas de la mina y la cantidad del mineral a procesar. Dependiendo de las características del yacimiento la minería puede realizarse a cielo abierto en el caso que el mineral se encuentra diseminado, o de forma subterránea si el mineral se encuentra en forma de veta (Alvarez, 2008).

**3.3.1 Transporte y almacenamiento.** El mineral extraído de las vetas de las minas, como la que muestra la Figura 3.2, se lo debe sacar al exterior. Esto se lo hace mediante transporte manual, ayudados por pequeñas locomotoras que arrastran vagones por medio de rieles, como muestra la Figura 3.3 y 3.4, o vagones con ruedas que son arrastradas por los trabajadores. Si el mineral se lo extrae de zonas altas se lo envía por medio de un coladero fijo aprovechando la pendiente de la montaña. Si se lo extrae de zonas bajas se lo lleva por medio de tarabitas, las cuales son movidas por un motor. El mineral que llega a la planta de los coladeros y tarabitas, se lo almacena en bodegas abiertas en forma de pilas, la cubicación de cada pila se la realiza mediante inspecciones aéreas o terrestres y multiplicando el volumen por la densidad global del material. Desde estas bodegas se llevará el material hasta la planta de tratamiento para ser procesado (Flores, 1993).



**Figura 3.2** Veta de sulfuros metálicos y metales preciosos del distrito minero Bella Rica, provincia del Azuay, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010.



**Figura 3.3** Vagón usado por la Compañía Minera Sominur S.A., ubicada en el distrito minero Bella Rica, provincia del Azuay, Ecuador, para transportar el mineral de la mina a la planta de tratamiento. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2011.



**Figura 3.4** Locomotora usada por la Compañía Minera Sominur S.A., para movilizar las vagonetas fuera de la mina. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2011.

**3.3.2 Trituración.** Es la primera etapa mecánica, que consiste en un grupo de operaciones necesarias para reducir el tamaño de las rocas que se extraen de la mena, con el objeto de facilitar operaciones de enriquecimiento, satisfacer necesidades de tamaño y forma del material, mejorar las condiciones en los hornos para disminuir la producción de gases, incrementar la superficie libre y liberar los minerales valiosos de la ganga. Este proceso es por lo general seco y se puede hacer en dos o tres etapas. El tamaño que resulte de la operación está determinado por el método que se usará para la concentración, así como la economía del proceso. Si la trituración es húmeda tiene como ventaja que impide la producción de polvos, lo que además genera un ahorro en grandes instalaciones para su eliminación (Wills, 1979; Morral et al., 1982; Hopp, 2005).

Los fragmentos extraídos de la mina pueden ser hasta de 1.5 m de tamaño y en la primera etapa de trituración se pueden reducir hasta 10 a 20 cm. Para esto se utilizan trituradoras las que pueden ser de mandíbulas, como muestra la Figura 3.5;



**Figura 3.5** Trituradora de mandíbulas usado en la Compañía Minera Sominur, para transportar el mineral de la mina a la planta de tratamiento. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2011.

conos o rodillos, que se caracterizan por tener gran potencia y son de movimiento lento. En la segunda etapa se utilizan por ejemplo trituradoras de martillos en donde el diámetro final del material está entre 0.5 a 2.0 cm, y para la tercera etapa se utilizan trituradoras de cono o de rodillos en donde el material de descarga que se obtiene es de un diámetro entre 1.3 y 0.95 cm (Wills, 1979; Morral et al., 1982).

**3.3.3 Molienda.** Es la última etapa de reducción de tamaño, en donde la energía mecánica se transforma en energía de presión, impacto y calor. La molienda continúa hasta que todo el material pase a través de un tamiz de número de malla de acuerdo a los requerimientos del proceso. Puede darse en dos etapas; la primaria usando molinos de barras y la secundaria en donde se puede usar molinos

de bolas, como el que se muestra la Figura 3.6, que consta de un cilindro de acero que gira alrededor de un eje horizontal y contiene bolas de acero, de manera que la molienda se da a medida que las bolas caen en forma de cascada sobre el mineral a moler (Morral et al., 1982; Flores, 1993; Skoog et al., 2001).

**3.3.4 Clasificación.** Generalmente dentro del circuito de trituración se utiliza, el tamizado o cribado, que consiste en la separación de sólidos de acuerdo con su tamaño, mediante tamices que por lo general son mallas metálicas o placas perforadas. En este proceso se separan los sólidos entre 5 a 10 cm de diámetro, del material más fino.

Existen en el mercado también cribas de varios tipos: de varillas paralelas, de placas perforadas y de mallas, las cuales pueden funcionar de manera fija o móvil, estos equipos separan sólidos de líquidos (Morral et al., 1982; Flores, 1993). En forma rudimentaria se utiliza también tela de cabuya como lo hacen mineros artesanales de Zaruma como se ve en la Figura 3.7.

Existe también las cribas cilíndricas o trommel, que consta de un cilindro inclinado perforado que gira lentamente, en donde el material se introduce por la parte superior y va pasando a través de las aberturas del tamiz cuyo tamaño va aumentando ya que en la parte superior el tamiz es más fino, presentan tendencia a la obturación de las aberturas por el material de mayor tamaño, pero esta dificultad se evita disponiendo los tamices en forma de cilindros concéntricos con mayor abertura en la parte central (Coulson, et al., 2003). Este equipo ilustrado en la Figura 3.8 es usado en la zona de Nambija.



**Figura 3.6** Molino de bolas utilizado en el distrito minero de Portovelo, provincia de El Oro, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010.



**Figura 3.7** Tamizado rudimentario a las riberas del río Amarillo en la zona de Zaruma. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en noviembre del 2010.



**Figura 3.8** Trommel usando para separar el material grueso del fino en el distrito minero de Guayzimi, provincia de Zamora Chinchipe, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010.

Luego de la molienda, la separación de los polvos finos se los hace por medio de tambores o tamices vibratorios, los cuales pasan a través de las diferentes mallas de acuerdo con el tamaño del diámetro del mineral ayudados por la vibración del equipo, así por ejemplo el tamiz vibratorio con microprocesador permite la medición de tamaño de partículas lo que facilita el análisis de una amplia gama de muestras antes de iniciar el proceso de concentración (Morrall et al., 1982; Laval Lab, 2005). En la Figura 3.9 se muestra un tamiz vibratorio para realizar pruebas a nivel laboratorio.

**3.3.5 Concentración.** Tiene por objeto producir un concentrado en alto grado en pequeñas fracciones de alimentación con la finalidad de producir un tratamiento más económico o también rechazar la porción de mineral que no contenga metal valioso para reducir el volumen del mineral que pasa al siguiente proceso. Además, puede servir para rechazar una porción del mineral que podría perjudicar el siguiente proceso en la extracción del metal valioso. Existen varios procesos de concentración como es la concentración gravimétrica, flotación, amalgamación, separación electrostática y separación magnética (Marsden & House, 1993).

Por las características de la minería en el Ecuador, la concentración gravimétrica y la flotación se utiliza en mayor medida. La concentración gravimétrica se utiliza para recuperar oro libre y oro asociado con minerales pesados. Este proceso comprende operaciones en donde mezclas de partículas son separadas por medio del uso de la fuerza de gravedad como en el caso de los concentradores usados en Namibia, como muestra la Figura 3.10. Mientras que la flotación consiste en la separación de partículas hidrofóbicas débilmente humectadas que se adhieren a las burbujas de aire para tener menor peso específico y lograr flotar de las partículas hidrofílicas que no se unen a las burbujas de aire y por tanto se hunden y generan los relevés (Flores, 1993; Marsden & House, 1993).

### **3.4 Procesos Pirometalúrgicos**

Los primeros procesos metalúrgicos de carácter químico que se realiza en las menas son tostación y calcinación. Muchos de los metales no ferrosos se los encuentra en la naturaleza oxidados (carbonatos, óxidos, hidróxidos, entre otros) o en forma de sulfuros, los cuales por tostación oxidante en hornos de soleras a temperaturas entre 900 K y 1100 K se transforman en óxidos y acompañados del



**Figura 3.9** Tamiz vibratorio. Fotografía tomada en el laboratorio de Química USFQ.



**Figura 3.10** Concentrador centrifugo utilizado en el distrito minero de Nambija, provincia de Zamora Chinchipe, Ecuador. Fotografía tomada en una salida de campo realizada en julio del 2010.

desprendimiento de SO<sub>2</sub>. La pirometalurgia busca por tanto la destrucción del enlace metal – oxígeno (Estudios mineros del Perú, 2009).

La tostación causa reacciones químicas entre la mena y la atmósfera del horno, que a altas temperaturas llega a una incipiente fusión y tiene por objeto producir la oxidación de menas de sulfuro en donde el metal se convierte en óxido y se eliminan sustancias volátiles. Los elementos fácilmente oxidables y volátiles son azufre, selenio, arsénico y antimonio (Morrall et al, 1982; Brown et al., 1998). Un ejemplo de este proceso es la tostación del sulfuro de cinc, en donde como producto de la reacción se obtiene óxido de cinc y dióxido de azufre, como se muestra en la reacción 3.1:



Para metales como el cobre, la tostación es una alternativa para producir los respectivos sulfatos, así la temperatura de sulfatación para los concentrados de cobre se produce entre 700 K y 900 K. El proceso se da en una atmósfera oxidante con un pequeño flujo de aire para evitar las pérdidas del SO<sub>2</sub>. Se observarán las siguientes reacciones (García Gamboa, s/f):



El sulfuro cúprico se oxida para formar óxido cúprico y anhídrido sulfuroso, el cual posteriormente se oxida hasta anhídrido sulfúrico. Por otro lado el óxido cúprico reacciona con el anhídrido sulfúrico para formar el sulfato cúprico.

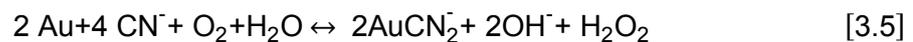
**3.4.1 Problemas que presenta la pirometalurgia.** En términos ambientales el principal problema que presenta la pirometalurgia es la contaminación atmosférica derivada de la producción de  $\text{SO}_2$ . El  $\text{SO}_2$  es un importante contaminante primario de olor fuerte que a altas concentraciones produce la irritación de ojos, mucosa y piel. Además, es el precursor de la lluvia ácida, al igual que los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) los cuales al entrar en contacto con la atmósfera y al combinarse con el vapor de agua se transforman en ácido sulfúrico o nítrico diluidos, los que posteriormente regresan al suelo en forma de llovizna, niebla, rocío o lluvia. El  $\text{SO}_2$  es considerado un contaminante transfronterizo, ya que la precipitación de lluvia ácida se puede producir muy lejos de donde fueron emitidos los  $\text{SO}_x$ . En el año 2000, a nivel mundial la fundición de metales produjo 19 millones de toneladas de dióxido de azufre, que representa el 13% de las emisiones totales (Henry & Heinke, 1999; Bright et al., 2003; Gardner, 2003).

Dentro de los efectos más importantes de la lluvia ácida se encuentran: el descenso de las poblaciones de peces debido a la acidificación de las fuentes naturales de agua, sobre todo en algunas especies muy sensibles como es el caso de las truchas, se observa además disminución de ciertos grupos de zooplancton, algas y plantas acuáticas lo que produce trastornos en la cadena alimenticia de lagos. Se produce también la lixiviación de nutrientes del suelo lo que genera una desmineralización de éste, generando muerte de los brotes recién nacidos en los bosques, pérdida de cosechas y daño en la vegetación. Adicionalmente, afecta a monumentos y contribuye a la degradación de construcciones (Campos, 2003; Kramer, 2003).

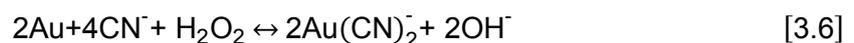
### 3.5 Procesos Hidrometalúrgicos

**3.5.1 Cianuración.** El objetivo de este proceso hidrometalúrgico consiste en la disolución selectiva de metales preciosos en soluciones de cianuros alcalinos para luego precipitarlos por medio de cementación o electrólisis. Es una alternativa para la pequeña minería y la minería artesanal ya que permite recuperar oro, inclusive de minerales marginales, con costos de operación bajos y controles de operación sencillos, y gran eficacia en la disolución del oro (Kuhn, 1981; Marsden & House, 1993; Villas Boas & Sánchez, 2006).

El proceso se realiza en medio alcalino, con la finalidad de evitar la hidrólisis del cianuro. Para ello se usa cal para conseguir valores de pH entre 10 a 10.5, pero también se puede usar hidróxido de sodio o carbonato de sodio. La principal reacción de disolución del oro se ilustra en la ecuación química 3.5 en donde el oro metálico reacciona con cianuro en presencia de oxígeno y agua para formar el complejo aurodicianuro, agua oxigenada e iones OH<sup>-</sup>. (Kuhn, 1981; Marsden & House, 1993):



Parte del peróxido de hidrogeno reacciona con el oro metálico en presencia del cianuro de acuerdo a lo indicado en la ecuación química 3.6



Si se suman las ecuaciones 3.5 y 3.6 da como resultado la ecuación 3.7 que es la reacción estequiométrica aceptada industrialmente que describe la disolución de oro en medio alcalino con cianuro en presencia de oxígeno;



Durante el proceso de cianuración, a la pulpa que contiene el oro fino se la coloca en tanques con agitación, como los de la Figura 3.12, a los cuales se les añade cianuro de sodio, óxido de plomo y cal de acuerdo con las características del mineral. Así para una tonelada de mena generalmente se utiliza de 0.23 a 0.45 kg de NaCN, alcanzando una concentración de 0.01 a 0.25%. La pulpa luego se la transfiere a los espesadores y el sobreflujo de estos se los lleva a una planta de clarificación y luego se filtra. Esta solución clara se lleva a la unidad de recuperación de oro, el cual se lo precipita generalmente con polvo de cinc, mientras que la solución de cianuro es regenerada y luego se recircula (Flores, 1993).

**3.5.2 Oxidación con ácido nítrico.** El objetivo de este proceso es disolver los sulfuros de las menas refractarias para liberar los metales preciosos que están encapsulados en los sulfuros de las mismas. Desde 1980 se ha investigado el uso del ácido nítrico como un oxidante para el tratamiento de menas de pirita, arsenopirita refractarias y concentrados ya que presenta la ventaja de proveer la cinética más rápida entre los distintos tipos de oxidación hidrometalúrgica. Esto se debe a que tanto el ión nitrito como el ión nitrato son agentes fuertemente oxidantes, capaces de oxidar sulfuros y dando como principal producto de la reacción monóxido de nitrógeno (NO); además, se produce en pequeñas cantidades dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), anhídrido hiponitroso (N<sub>2</sub>O) y nitrógeno (N<sub>2</sub>).



**Figura 3.11** Tanques de cianuración usados para la disolución de oro por la empresa Sominur. Fotografía tomado en una salida de campo realizada en junio del 2011.

El NO se encuentra en estado gaseoso, por lo que reacciona rápidamente en una atmosfera rica en oxígeno produciendo  $\text{NO}_2$ , el mismo que es altamente soluble en agua y que puede ser desorbido del gas para producir una mezcla de ácido nítrico y nitroso regenerando así los reactantes que luego pueden reingresar al proceso de oxidación. Aproximadamente el 99% de los  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) envueltos en el proceso pueden ser recuperados y reciclados por este método. (Marsden & House, 1993; Henry & Heinke, 1999).

El uso de iones nitrito y nitrato presenta ventajas debido a la alta solubilidad del dióxido de nitrógeno en agua, la posibilidad de regenerar el oxidante en fase gaseosa y una rápida oxidación debido al alto potencial de reducción (Marsden & House, 1993).

Los NO<sub>x</sub> son contaminantes primarios de mucha trascendencia en los problemas de contaminación, tienen altos efectos negativos en la producción de ozono fotoquímico. Se ha encontrado también que el N<sub>2</sub>O y el NO<sub>2</sub> junto con algunos hidrocarburos aromáticos como el benceno y el naftaleno, que son liberados a la atmósfera desde los automóviles en presencia de luz ultravioleta, juegan un papel importante en la formación de ozono troposférico, el cual se forma a baja altura y contribuye a la generación del llamado efecto invernadero. Además, el NO<sub>2</sub> tiene efectos sobre la calidad de aire ya que al tener un color café afecta la visibilidad. (Schoijet, 2008).

La exposición a altas concentraciones de NO<sub>2</sub> produce daños a los pulmones y aumentan las infecciones respiratorias. Estudios muestran que el NO<sub>2</sub> se asocia con efectos adversos a la salud incluso cuando la concentración media anual cumple con los lineamientos de la OMS de 40 µg/m<sup>3</sup>. Los niveles bajos de óxidos de nitrógeno en el aire pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta, los pulmones, y causar tos y una sensación de falta de aliento, cansancio y náusea. La exposición a bajos niveles también puede producir acumulación de líquido en los pulmones. Respirar altos niveles de óxidos de nitrógeno puede rápidamente producir quemaduras, espasmos y dilatación de los tejidos en la garganta y las vías respiratorias superiores, reduciendo la oxigenación de los tejidos del cuerpo, produciendo acumulación de líquido en los pulmones y la muerte. Sin embargo, el NO<sub>2</sub> es un importante constituyente de los gases de combustión y por tanto está correlacionado

con otros contaminantes. No está claro en qué grado los efectos adversos a la salud causados por el NO<sub>2</sub> son atribuibles únicamente a éste (Schoijet, 2008; Parra, 2010).

### **3.6 Biolixiviación**

La biolixiviación es una parte de la biohidrometalurgia, que permite la obtención de compuestos de metales preciosos a partir de la catálisis de ciertos microorganismos que actúan sobre la disolución de ciertas menas minerales, para de esta manera recuperarlos y purificarlos. Durante este proceso el consorcio microbiano para su supervivencia utiliza al mineral como combustible, realizando un trabajo útil que genera la liberación de metales y calor (Ballester, 1997).

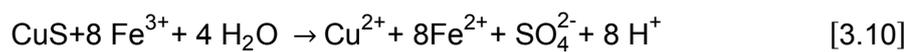
El uso de los microorganismos en los procesos de extracción de metales a partir de minerales sulfurados se conoce desde 1954 cuando Bryner experimentó con bacterias acidófilas del género *Thiobacillus* que oxidaban la pirita y sulfuros de cobre. A partir de entonces, muchas investigaciones se han realizado, lo que ha permitido obtener variedad de bacterias capaces de resistir condiciones extremas de acidez y elevadas concentraciones de metales pesados. Tal es así que en la actualidad, con las estrictas regulaciones ambientales en muchos países, la biolixiviación se considera una excelente alternativa para procesar menas refractarias en donde es necesario procesos fuertemente oxidantes, convirtiéndose por tanto en una opción viable por su bajo nivel de contaminación y mínimo gasto de energía. En la actualidad para la obtención del cobre, hierro, cinc, arsénico, entre otros se utiliza el *Thiobacillus ferrooxidans*. Para el caso del cobre se produce la oxidación directa del Cu<sub>2</sub>S (calcocita) en donde el Cu<sup>+</sup> se transforma en Cu<sup>2+</sup> sin la oxidación del azufre y se obtiene CuS (covelita), como se muestra en la ecuación 3.8 (Roldán, 1999; Castillo et al., 2005; Sepúlveda et al., 2005):



Además, parte de la covelita puede oxidarse espontáneamente con el oxígeno del ambiente o por efecto de las bacterias de la siguiente manera:



Se puede producir también la oxidación química de CuS por el  $\text{Fe}^{3+}$  generado por la bacteria a partir del FeS:

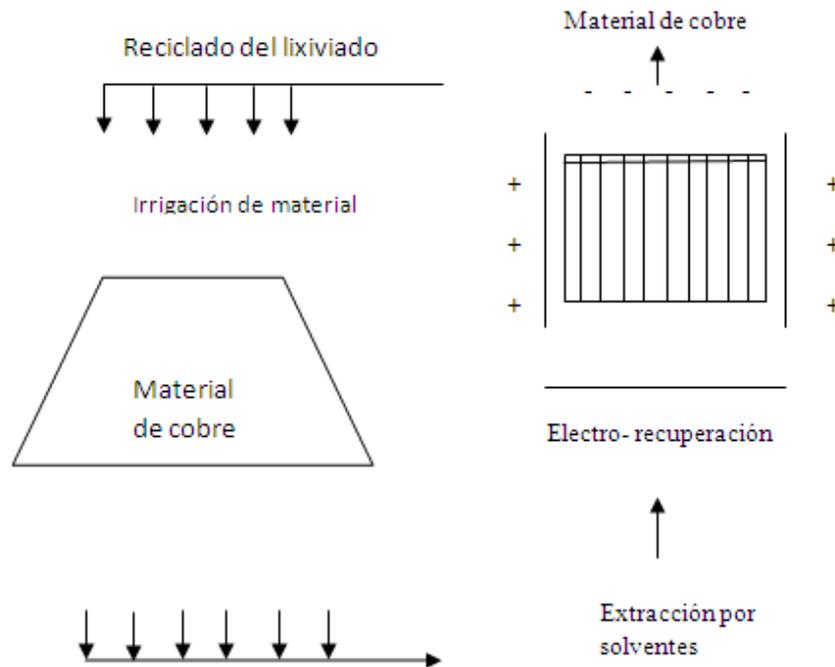


El cobre metálico que precipita se produce espontáneamente por la reacción:



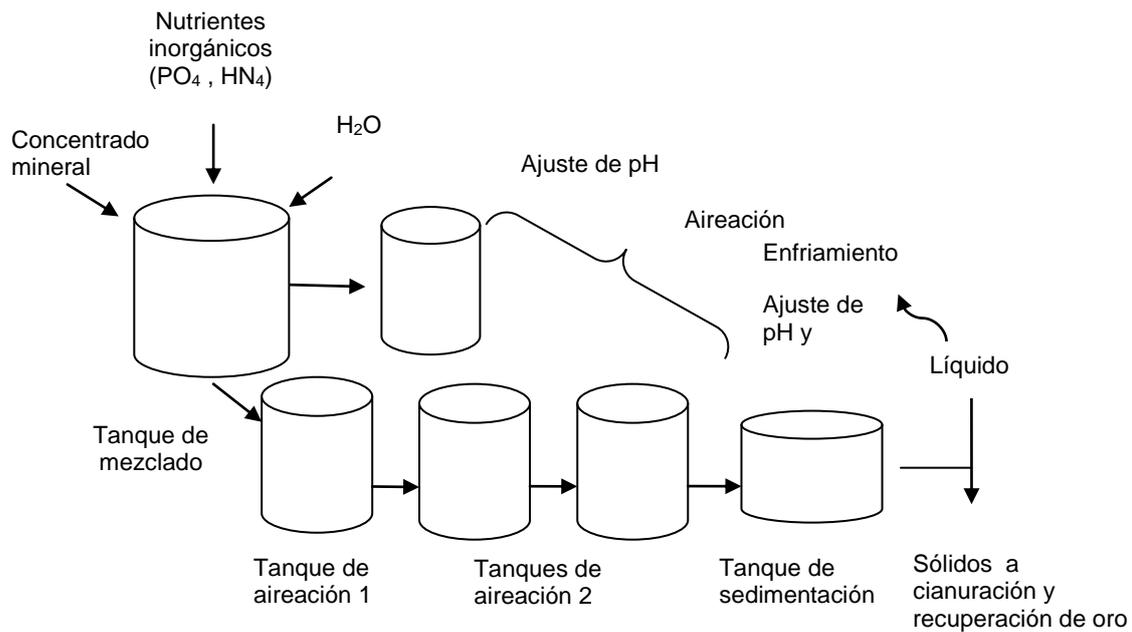
Esto hace que en la actualidad la biolixiviación tenga gran importancia para la remediación de materiales contaminados con metales pesados, así existen dos procesos de biolixiviación que se usan a escala comercial: la irrigación sobre pilas y la de tanque agitado. El primero consiste en la percolación de solución lixiviante a través de minerales triturados o concentrados; como indica la Figura 3.13, en donde se muestra un tipo de biolixiviación de un mineral que contiene cobre. El proceso inicia triturando el mineral que luego es apilado sobre una cubierta plástica para ser irrigado con el reciclado de lixiviados, en este proceso las bacterias se desarrollan sobre el mineral y oxidan  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , mientras que el cobre que se encuentra en

solución se lo concentra para luego recuperarlo mediante procesos electrocinéticos (Sepúlveda et al., 2005).



**Figura 3.12** Biolixiviación de material por irrigación en pilas (Sepúlveda et al., 2005).

El segundo método consiste en la operación continua de reactores agitados con una alta tasa de aireación, método que se puede observar en la Figura 3.14 donde se lo aplica en el pretratamiento de la arsenopirita para la recuperación de oro, en donde el concentrado mineral previamente molido se le adiciona agua y nutrientes. Esta mezcla, luego pasa por una serie de tanques de oxidación con una tasa de aireación alta en donde también se controla el pH, de manera que los microorganismos descomponen la arsenopirita dejando libre el mineral valioso, lo que facilita a continuación el proceso de cianuración en donde el cianuro capta el oro; el concentrado luego pasa a un tanque de sedimentación para recuperar los sólidos que se usarán para recuperar el oro (Sepúlveda et al., 2005).



**Figura 3.13** Proceso de biolixiviación en tanques agitados con aireación (Sepúlveda et al. ,2005).

**3.6.1 La biolixiviación frente a otros pretratamientos oxidativos.** Para definir un pretratamiento para un mineral aurífero refractario, se debe tener en cuenta consideraciones técnicas, contaminación ambiental, costos de capital, riesgos de operación, entre otros. En este sentido la biolixiviación presenta ventajas y desventajas respecto a otros métodos como la tostación o la lixiviación química.

Las ventajas que presenta la biolixiviación son los bajos costos de capital y energía; además debido a su gran flexibilidad puede usarse in situ y no causa contaminación ambiental. Otra gran ventaja es que debido al crecimiento de *Thiobacillus thiooxidans*, el pH del lixiviado disminuye paulatinamente lo que permite una oxidación selectiva de sulfuros. Al ser utilizado en la remoción de contaminantes de suelo disminuye costos de disposición y permite recuperar metales preciosos.

Desde el punto de vista ambiental es mejor comparado con la tostación y tiene similares recuperaciones. Por otro lado una de las mayores desventajas de la biolixiviación es que está restringido a minerales que presentan altas concentraciones de sulfuros y el proceso cinético de la reacción es relativamente lento (Ballester, 1997; Díaz, 1997; Roldán, 1999; Sepúlveda et al., 2005).

## CAPÍTULO 4

### TRATAMIENTO DE SOLUCIONES GENERADAS DURANTE LA BIOLIXIVIACIÓN

#### 4.1 Métodos de Remoción de Metales Pesados en Solución

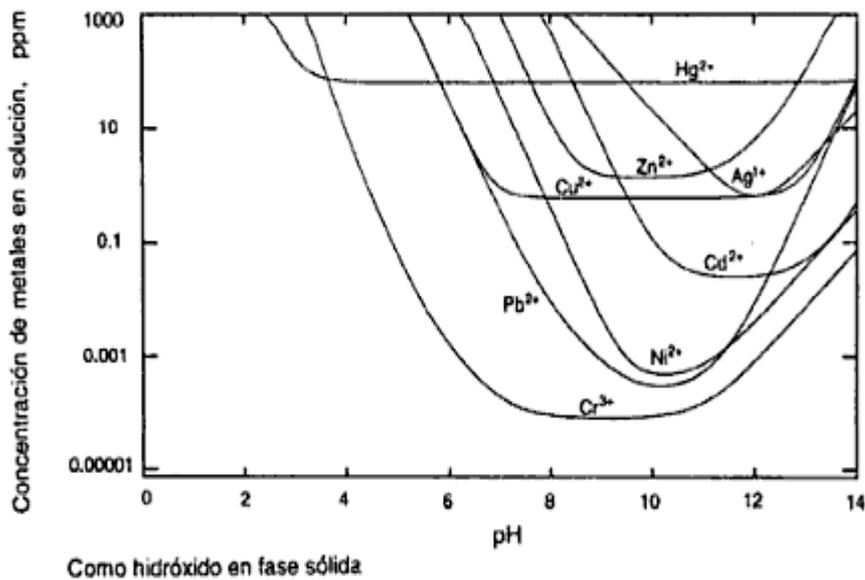
**4.1.1 Precipitación química.** Este proceso permite extraer y concentrar compuestos inorgánicos de corrientes líquidas que tienen bajas concentraciones de contaminantes. Consiste en hacer reaccionar un reactivo químico (sea hidróxido o sulfuros) con iones de metales pesados con la finalidad de generar precipitados insolubles, de manera que se modifica el pH y así se logra precipitar, luego pueden sedimentarse y de esta manera se los puede separar. Entre los compuestos más usados se tiene el hidróxido de sodio, magnesio, carbonato de sodio, sulfato sódico, fosfato trisódico, sulfato ferroso, entre otros. El proceso requiere además de un floculante y toma entre 90 a 150 minutos (Castells, 2000; Fu & Wang, 2011).

Entre las ventajas de este método está que permite la separación de metales en concentraciones muy bajas, es usado industrialmente debido a su fácil operación y tiene bajos costos. Presenta también desventajas produce un volumen de fangos más elevado que en los procesos biológicos además de la precipitación de algunos metales pesados que podrían estar disueltos, lo que genera problemas en la estabilización de los fangos en procesos de digestión anaerobia. Ya que este proceso usa reactivos químicos, estos aumentarán la concentración de los mismos en las aguas residuales tratadas lo que genera problemas si estas son reutilizadas (Sans & Ribas, 1989; Castells, 2000; Fu & Wang, 2011).

**4.1.2 Precipitación con hidróxidos.** Esta técnica es muy usada por ser un método simple, en donde se puede utilizar una amplia gama de hidróxidos, es de bajo costo, se puede controlar el pH, y los hidróxidos de los metales pueden ser removidos por floculación y sedimentación. En este proceso es fundamental el control del pH pues durante la adición de los hidróxidos un pH puede ser ideal para precipitar un metal pero también puede colocar de nuevo en solución a otro. La Figura 4.1 muestra la solubilidad de iones metálicos en equilibrio con el hidróxido precipitado (Castells, 2000; Fu & Wang, 2011).

**4.1.3 Precipitación con sulfuros.** Este método tiene ventajas respecto al método de hidróxidos, ya que la solubilidad de los sulfuros metálicos precipitados es mucho menor que la de los productos precipitados con hidróxidos, y al no ser anfóteros, elementos que pueden reaccionar tanto como cationes o aniones; se puede lograr una mayor remoción de metales en un rango de pH mucho más amplio que con los hidróxidos. Sin embargo, en soluciones ácidas pueden dar lugar a la formación de  $H_2S$  que genera gases tóxicos, por ello el proceso debe realizarse en un medio entre neutro o básico. Otro problema que genera este procedimiento es la formación de precipitados coloidales lo que dificulta la separación en los procesos de sedimentación o filtración (Fu & Wang, 2011).

**4.1.4 Intercambio Iónico.** Para este proceso se utilizan tanto resinas naturales como artificiales que hacen de este un método altamente eficiente en la remoción, tiene gran capacidad de tratamiento y cinética rápida. Consiste en hacer pasar el agua que contiene los metales pesados a través de una columna de resina de intercambio catiónico, de manera que los iones metálicos son intercambiados por iones hidrogeno o iones sodio de la resina. Las variables a controlar en este proceso son pH, temperatura, concentración inicial de metales y tiempo de contacto (Fu & Wang, 2011).



**Figura 4.1** Solubilidad de cationes en función de pH (Castells, 2000).

**4.1.5 Adsorción.** Por este método, los iones o moléculas (adsorbato) son retenidas sobre la superficie de un sólido denominado adsorbente. Es un método eficaz y económico, tiene como ventaja proporcionar flexibilidad en el diseño y la operación lo que permite obtener en muchos casos un efluente de alta calidad. Ya que es un proceso reversible, la desorción permite regenerar los adsorbentes (Fu & Wang, 2011).

Uno de los adsorbentes más usados es el carbón activado que tiene capacidad de intercambio catiónico y gran cantidad de poros lo que proporciona una gran área superficial. Además, puede ser regenerado a altas temperaturas, entre 873 K y 1173 K, y vapor de agua o CO<sub>2</sub>. La desventaja del carbón activado es su alto costo. Su mayor utilidad es para la refinación de aguas provenientes de tratamientos químicos o biológicos (Sans & Rivas, 1989; Fu & Wang, 2011).

**4.1.6 Filtración por membrana.** Es un método de alta eficiencia, fácil operación y ahorro de espacio. Para ello se utiliza la ultrafiltración, ósmosis inversa, nanofiltración y la electrodiálisis. La efectividad de estos procesos depende de los factores de trabajo de la membrana, las concentraciones de los metales y surfactantes, pH de la solución, la fuerza iónica y que los metales se encuentren precipitados. Así por ejemplo, la ultrafiltración es usada para el tratamiento y reutilización de aguas residuales a nivel industrial sea que estas hayan sido tratadas o no previamente y también para aguas residuales urbanas que hayan sido tratadas previamente. El proceso consiste en hacer circular a presión por una membrana con diámetro tal que solo permita el paso del agua y no de otras moléculas. Los poros pueden ser entre 0.001 a 0.02 micras, de esta manera se retiene la materia coloidal, grandes moléculas orgánicas y microorganismos que no pueden ser separados por intercambio iónico. Las membranas pueden ser de acetato de celulosa, PVC, policarbonato, polisulfona, entre otros (Sans & Rivas, 1989; Rigola, 1990; Fu & Wang, 2011).

**4.1.7 Coagulación y floculación.** Los coloides al poseer cargas superficiales electrostáticas, presentan fuerzas de repulsión entre ellas, lo que evita aglomerarse y por ende dificulta la sedimentación. La coagulación es un método que permite la neutralización de estas cargas superficiales mediante el uso de electrolitos de carga opuesta, lo que aumenta el número de cargas (Rigola, 1990).

Para la floculación se utilizan polímeros orgánicos de gran peso molecular como son las poliacrilamidas, con la finalidad de incrementar la masa de los flóculos para de esta manera lograr fácilmente la decantación o sedimentación (Marín, 2003).

Los procesos de coagulación-floculación tienen por objeto retirar los coloides del agua que no se pueden eliminar por decantación simple. Son métodos usados

comúnmente para tratar aguas residuales y actualmente se investiga su utilidad en la remoción de metales pesados. Para ello se ha trabajado con coagulante polielectrolito anfótero tiene varias limitaciones entre ellas el control del pH de la solución a tratar, por ello se considera que no son eficientes por si solos para remover metales pesados en solución. La coagulación y floculación pueden utilizarse como método de apoyo a una precipitación previa, ya que no sirven para la eliminación de metales iónicos disueltos (Marín, 2003; Fu & Wang, 2011).

**4.1.8 Flotación.** La flotación se ha empleado para separar metales pesados de una fase líquida utilizando la adhesión a burbujas, originados en el procesamiento de minerales. Los principales procesos de flotación para la eliminación de iones metálicos en solución son: flotación por aire disuelto, flotación de iones y flotación precipitada. Este proceso posee limitaciones debida al pH, entre más básica sea la solución tratada mejor será la eficiencia (Fu & Wang, 2011).

Durante la flotación se separan las partículas hidrofóbicas de las hidrofílicas, así las partículas hidrófobas, débilmente humectadas, se adhieren a las burbujas de aire, de manera que esta tiene menor peso específico que el medio y de esta manera emerge en la superficie, como se puede ver en las Figuras 4.2 y 4.3. Por otro lado las partículas hidrofílicas no se adhieren a las burbujas de aire por lo que se hunden (Laskowaki, 1973).



**Figura 4.2** Tanque de flotación usado en la empresa Sominur. Fotografía tomada en salida de campo realizada en junio 2011.

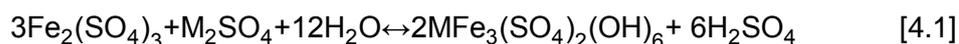


**Figura 4.3** Espuma de flotación que contiene el metal precioso, proceso usado en la empresa Sominur. Fotografía tomada en salida de campo realizada en junio 2011.

## 4.2 Métodos de Remoción de Metales Pesados de Efluentes Provenientes de Procesos Mineros

Los procesos anteriormente mencionados se han utilizado principalmente en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados sin embargo, existen pocos estudios sobre métodos para recuperar metales pesados de los efluentes producidos en la extracción de metales. La mayoría de estudios se centran en la recuperación del hierro.

Un proceso que está siendo altamente investigado es la recuperación de hierro como jarosita,  $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , de soluciones de lixiviación. Se ha determinado que este proceso es muy dependiente de la temperatura, el pH y el tiempo de contacto. El hierro es comúnmente removido por precipitación de hidróxido mediante la adición de cal o piedra caliza para aumentar el pH aproximadamente a 3. La formación de jarosita se describe en la siguiente ecuación (Ismael & Carvalho, 2003; Ozkaya et al., 2007; Nurmi et al., 2009).



Donde M representa cualquiera de estos iones  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $\frac{1}{2}Pb^{2+}$

Estudios muestran que las condiciones ideales para la precipitación de jarosita son temperaturas entre -95 a 100 C, pH entre -1.5 y 1.8, y agitación vigorosa. La precipitación de jarosita produce precipitados de hierro con características relativamente buenas de sedimentación, filtrado y lavado. Sin embargo, la debilidad de este proceso es la co-precipitación de varios iones metálicos (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, In, Ga, Ge, Al) en la solución. La co-precipitación incrementa a medida que el pH de

la solución aumenta y decrece si la concentración de hierro aumenta (Ismael & Carvalho, 2003; Ozkaya et al., 2007; Nurmi, et al., 2009; Langová & Matýsek, 2010).

Por otro lado, la extracción de hierro como hematita se lo está usando ampliamente en las industrias productoras de cinc debido a su simplicidad y bajos costos. La precipitación de la hematita es el único proceso de precipitación a nivel comercial que no produce un material de desecho. Además, en presencia de peróxido de hidrógeno, una gran proporción del hierro precipita y aumenta la extracción de cinc (Ismael & Carvalho, 2003; Ozkaya et al., 2007; Nurmi, et al., 2009; Langová & Matýsek, 2010).

Para la remoción de hierro de drenaje ácido de mina se han estudiado mecanismos biológicos y remoción química combinado con biológicos. Estos sistemas de tratamiento de (DAM) con frecuencia ayudan a disminuir los costos de químicos y mejoran las características de los lodos producidos para una mejor disposición final. Ejemplos de este tipo de tratamiento con microorganismos capaces de oxidar hierro incluyen lagunas de aereacion, tanques agitados, bioreactores empacados y contactores rotatorios biológicos. La precipitación de hierro como jarrosita en reactores bilógicos se produce a pH entre 2.5 y 3.5 y su cinética aumenta a medida que la concentración de hierro en la muestra tratada es mayor (Nurmi, et al., 2009).

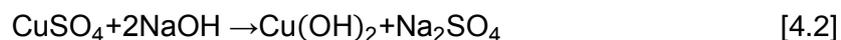
#### **4.3 Fundamentos de la Precipitación Selectiva**

**4.3.1 Producto de solubilidad.** El producto de solubilidad,  $K_s$ , es el producto de las concentraciones molares de los iones disueltos.  $K_s$ , es la constante de equilibrio para el equilibrio que se establece entre un soluto o sólido y sus iones en una disolución saturada. Para que una sustancia precipite, el producto de las concentraciones de los iones disueltos elevados a sus respectivas potencias,

coeficientes estequiométricos, debe ser mayor que el valor del producto de solubilidad (Leon, 1985; Petrucci et al., 2003).

**4.3.2 Precipitación de hidróxidos.** De la concentración de iones  $\text{OH}^-$  dependen que el hidróxido precipite. Mientras más soluble sea el hidróxido tanto mayor será la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  necesarios para sobrepasar su producto de solubilidad, es decir tanto menor deberá ser el valor del pH para que comience esta precipitación (Leon, 1985).

A partir del producto de solubilidad se puede calcular el valor del pH en que empieza y termina la precipitación de un hidróxido. Por ejemplo para el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  el producto de solubilidad ( $K_s$ ) es  $2.2 \times 10^{-20}$  (Leon, 1985).



El hidróxido de cobre se disocia en:



El producto de solubilidad para el hidróxido de cobre es:

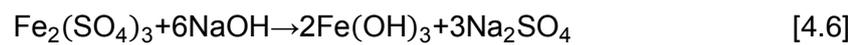
$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 2.2 \times 10^{-20} \quad [4.4]$$

La concentración de hidróxido a la cual el hidróxido de cobre empieza a precipitar en función de la concentración de cobre disuelto se calcula mediante la siguiente ecuación:

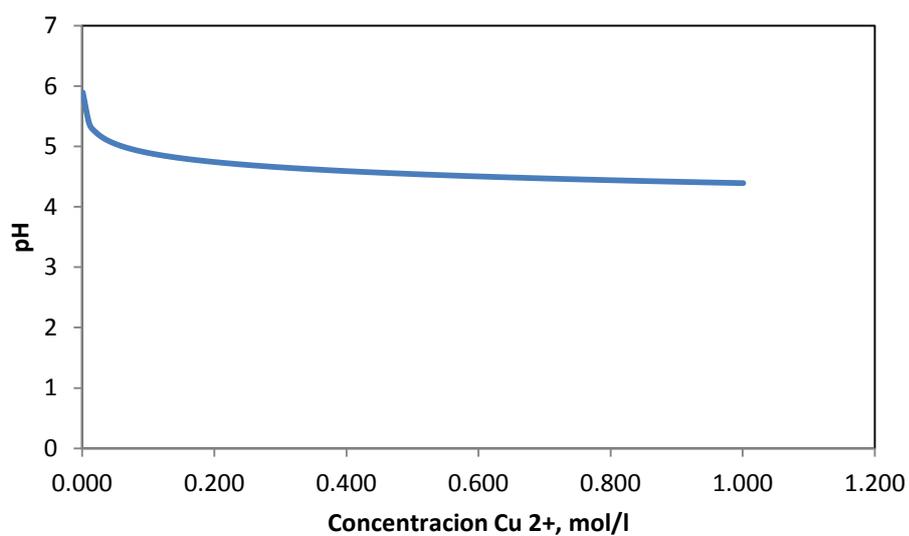
$$[\text{OH}] = \sqrt[2]{\frac{K_s}{[\text{Cu}^{2+}]}} \quad [4.5]$$

Usando la ecuación 4.5 se puede graficar un diagrama de pH vs concentración de cobre en solución. La Figura 4.4 permite determinar el pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de cobre en función de la concentración de cobre en solución.

De igual manera se realiza para los diferentes hidróxidos de los metales pesados, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El hidróxido de hierro se disocia en:



**Figura 4.4** pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de cobre en función de la concentración de cobre en solución.

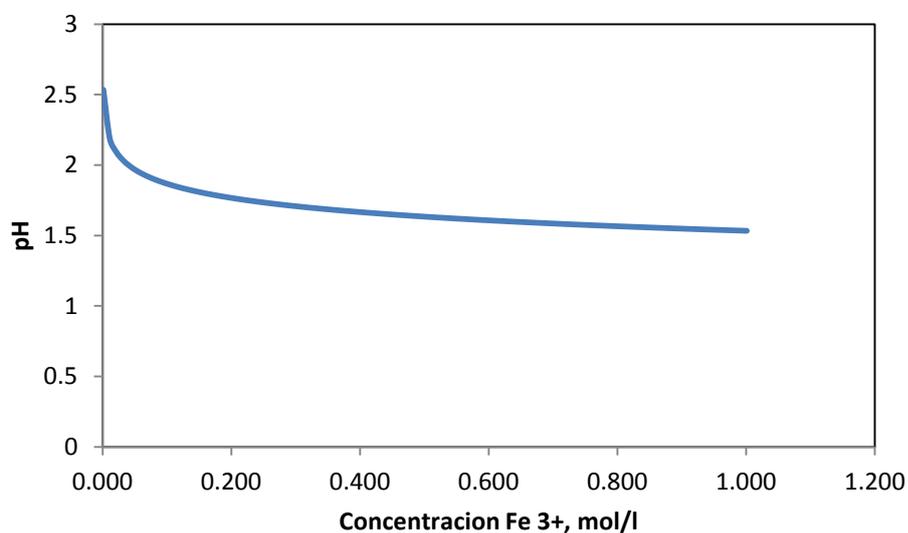
El producto de solubilidad para el hidróxido de hierro es:

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 4.0 \times 10^{-38} \quad [4.8]$$

La concentración de hidróxido a la cual el hidróxido de hierro empieza a precipitar en función de la concentración de hierro disuelto se calcula mediante la siguiente ecuación:

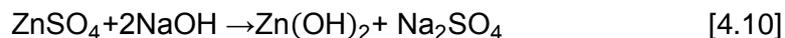
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}} \quad [4.9]$$

Usando la ecuación 4.9 se puede graficar un diagrama de pH vs concentración de hierro en solución. La Figura 4.5 permite determinar el pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de hierro en función de la concentración de cobre en solución.



**Figura 4.5** pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de hierro en función de la concentración de hierro en solución.

Finalmente para el hidróxido de cinc:



El hidróxido de cinc se disocia en:



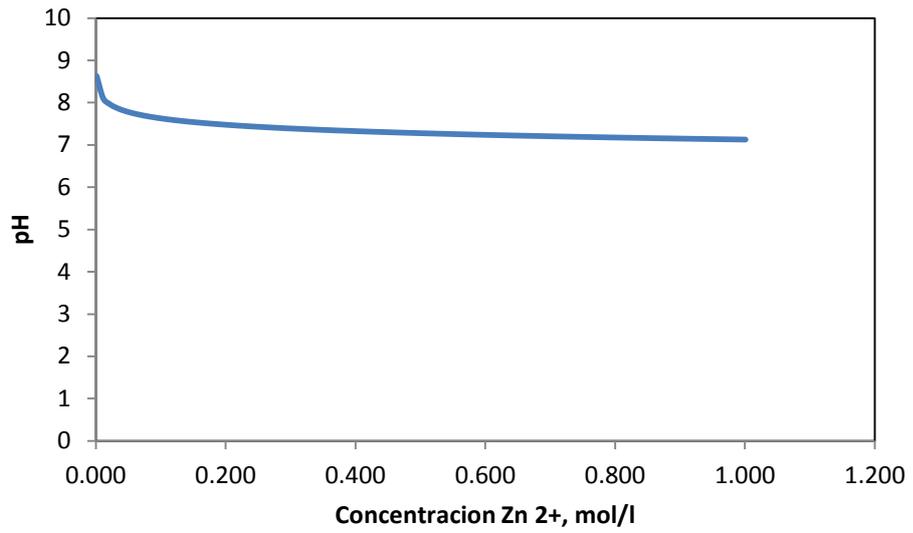
El producto de solubilidad para el hidróxido de cinc es:

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-14} \quad [4.12]$$

La concentración de hidróxido a la cual el hidróxido de cinc empieza a precipitar en función de la concentración de cinc disuelto se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$[\text{OH}] = \sqrt[2]{\frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}} \quad [4.13]$$

Usando la ecuación 4.13 se puede graficar un diagrama de pH vs concentración de hierro en solución. La Figura 4.6 permite determinar el pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de hierro en función de la concentración de cobre en solución.



**Figura 4.6** pH al cual inicia la precipitación del hidróxido de cinc en función de la concentración de cinc en solución.

## CAPÍTULO 5

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 5.1 Validación de métodos de análisis

Se buscaron métodos analíticos para la determinación de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Fe total,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , que sean posibles de usar en campo en caso de no tener acceso a un equipo de absorción atómica.

Se validaron métodos volumétricos y se realizaron pruebas para demostrar que no exista interferencia entre los iones a analizar. En el Anexo 1 se presentan los métodos estandarizados para los iones de interés.

#### 5.2 Muestreo

Durante los meses de junio, agosto y noviembre del 2010 se efectuaron diversas salidas de campo para conocer la realidad minera del país, aprender sobre los procesos que se utilizan en la extracción de oro, conocer los pasivos ambientales generados por la minería y recolectar muestras tanto de mineral aurífero como de drenaje ácido de mina.

Las muestras usadas para el desarrollo de esta tesis fueron tomadas en la zona de Ponce Enríquez, ubicada en la Provincia de Azuay,  $3^{\circ} 3' 0''$  Sur,  $79^{\circ} 44' 0''$  Oeste. En esta zona se realiza gran actividad minera desde hace más de 20 años. A lo largo de la zona se pueden observar pilas de material acumulado durante años que

debido a las altas temperaturas y constantes lluvias generan grandes cantidades de drenaje ácido de mina. Es así que las muestras de DAM fueron tomadas en una industria minera de la Bella Rica junto a pilas de material cercano a un molino de bolas. Las muestras de mineral aurífero fueron tomadas en esta misma empresa minera.

### 5.3 Pruebas de biolixiviación

Se realizaron pruebas de biolixiviación en cuatro tanques con agitación y aireación continua durante seis meses. Cada uno de los tanques contenía drenaje ácido de mina natural, medio de nutrientes K9, mineral de la zona Bella Rica y ácido sulfúrico para mantener un pH bajo. En la tabla 5.1 se muestran las características del medio de nutrientes K9. Sin embargo al primer tanque se le agregó además panela y etanol. Durante los seis meses de pruebas se realizaron análisis periódicos de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Fe total,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

TABLA 5.1

Composición del Medio K9 para 1 litro de Solución

Volumen (L)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (g)	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (g)	$\text{MgSO}_4$ (g)	Glucosa (g)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (g)
1	9	2.71	0.38	0.78	0.38	10	3.03

### 5.4 Caracterización de las muestras

Para caracterizar las muestras se realizaron los siguientes métodos: método para la determinación de  $\text{Fe}^{2+}$  en solución, método para la determinación de  $\text{SO}_4^{2-}$  en

solución y absorción atómica, con matriz de ácido clorhídrico. Las muestras a caracterizar se detallan a continuación.

Solución de biolixiviación Orenas: esta solución es producto de muestreo en el distrito minero de Ponce Enríquez, donde pilas de material acumulado expuestas a lluvia, humedad y altas temperaturas propias de la zona generan lixiviados de soluciones ácidas. Esta muestra fue tomada en la empresa Orenas, donde después de añadir nutrientes para estimular la generación de bacterias se la usa para pruebas de biolixiviación.

Solución de biolixiviación USFQ 1: esta solución es producto de pruebas de biolixiviación realizadas en los laboratorios de la USFQ. Para generar esta solución se usó drenaje ácido de mina natural, medio de nutrientes K9, panela, etanol, peróxido de hidrógeno, mineral del distrito minero de la Bella Rica y ácido sulfúrico para mantener un pH de 2.

Solución de biolixiviación USFQ 4: esta solución es producto de pruebas de biolixiviación realizadas en los laboratorios de la USFQ. Para generar esta solución se usó drenaje ácido de mina natural, medio de nutrientes K9, peróxido de hidrógeno, mineral del distrito minero de la Bella Rica y ácido sulfúrico para mantener un pH de 2.

## **5.5 Pruebas de precipitación selectiva**

**5.5.1 Primera prueba.** Se toma una muestra de solución de biolixiviación USFQ 4, se agrega NaOH 1M hasta obtener un primer precipitado. Al filtrado se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta obtener un segundo precipitado. Se agrega nuevamente NaOH 1M hasta obtener un tercer precipitado. Finalmente se filtra y se procede a analizar los tres

precipitados juntos y la solución filtrada usando el método de absorción atómica. Esta primera parte del proceso, para recuperar hierro, no supera un pH de 4.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación, para recuperar hidróxido de cobre, al añadirse más NaOH 1M hasta obtener un precipitado, sin superar un pH de 6. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado.

El último paso a realizar, para recuperar cinc, es variar el pH de la solución filtrada, sin superar un pH de 10, mediante la adición de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados, los mismos que son analizados por el método de absorción atómica.

**5.5.2 Segunda prueba.** Se toma una muestra de solución de biolixiviación USFQ 4, se agrega NaOH 1M sin superar un pH de 4 y se añade directamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener un primer precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Nuevamente se añade NaOH 1M, sin superar un pH de 4, hasta obtener un segundo precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Este primer proceso está destinado a recuperar hierro de la solución.

Se agrega NaOH 1M a la solución filtrada hasta un pH de 13 para que todo el cobre precipite y que el cinc al sobrepasar el pH al cual precipita se disuelva nuevamente. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado.

Finalmente para precipitar el cinc se baja el pH de la solución hasta 5 mediante la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Se agrega NaOH 1M hasta obtener un precipitado final y dejar la solución parcialmente libre de metales pesados, los mismos que son analizados por el método de absorción atómica.

**5.5.3 Tercera prueba.** Se toma una muestra de biolixiviación USFQ 1, se agrega NaOH 1M hasta obtener un primer precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. A este primer filtrado se añade  $\text{H}_2\text{O}_2$  para obtener un segundo precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Nuevamente se agrega NaOH 1M hasta obtener un tercer precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Esta primera parte del proceso, para recuperar hierro, no supera un pH de 4.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación, para recuperar hidróxido de cobre, al añadirse más NaOH 1M hasta obtener un precipitado, sin superar un pH de 6. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado.

El último paso, para recuperar cinc, a realizar es variar el pH de la solución filtrada, sin superar un pH de 10, mediante la adición de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados, los mismos que son analizados por el método de absorción atómica.

**5.5.4 Cuarta prueba.** Se toma una muestra de biolixiviación USFQ 1, se agrega NaOH 1M hasta obtener un primer precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. A

este primer filtrado se añade floculante y se lo deja agitar. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Se añade  $\text{H}_2\text{O}_2$  para obtener un segundo precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Se agrega floculante a la solución filtrada y se deja agitar. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Nuevamente se agrega  $\text{NaOH}$  1M hasta obtener un tercer precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Esta primera parte del proceso, para recuperar hierro, no supera un pH de 4.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse más  $\text{NaOH}$  1M hasta obtener un precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Se agrega floculante a la solución filtrada y se deja agitar por media hora. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Esta segunda parte del proceso, para recuperar cobre, no supera un pH de 6.

El último paso a realizar, para recuperar cinc, es variar el pH de la solución filtrada, sin superar un pH de 10, mediante la adición de  $\text{NaOH}$  1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución parcialmente libre de metales pesados, los mismos que son analizados por el método de absorción atómica.

**5.5.5 Quinta prueba.** Se toma una muestra de biolixiviación USFQ 1, se agrega  $\text{NaOH}$  1M sin superar un pH de 4 y se añade directamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  para obtener un primer precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Nuevamente se añade

NaOH 1M, sin superar un pH de 4, hasta obtener un segundo precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Este primer proceso está destinado a recuperar hierro de la solución.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación, para recuperar hidróxido de cobre, al añadirse más NaOH 1M hasta obtener un precipitado, sin superar un pH de 6. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado.

El último paso a realizar, para recuperar cinc, es variar el pH de la solución filtrada, sin superar un pH de 10, mediante la adición de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados, los mismos que son analizados por el método de absorción atómica.

**5.5.6 Sexta prueba.** Se toma una muestra de biolixiviación Orenas, se agrega NaOH 1M sin superar un pH de 4 y se añade directamente  $H_2O_2$  para obtener un primer precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Nuevamente se añade NaOH 1M, sin superar un pH de 4, hasta obtener un segundo precipitado. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Se agrega floculante a la solución filtrada y se deja agitar. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado. Este primer proceso está destinado a recuperar hierro de la solución.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación, para recuperar hidróxido de cobre, al añadirse más NaOH 1M hasta obtener un precipitado, sin superar un pH de 6. Se filtra la solución y se procede a analizar por el método de absorción atómica tanto el precipitado como el filtrado.

El último paso a realizar, para recuperar cinc, es variar el pH de la solución filtrada, sin superar un pH de 10, mediante la adición de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados, los mismos que son analizados por el método de absorción atómica.

## CAPÍTULO 6

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 6.1 Validación de métodos de análisis

Los resultados obtenidos en la validación de los métodos de análisis se muestran en las Tabla 6.1-6.4 donde se puede observar que es posible determinar la presencia de cobre, hierro, plomo y cinc en una solución, sin que exista interferencia entre los iones a analizar. Las soluciones de metales usadas fueron preparadas con acetato de plomo y con sulfatos de cobre, hierro y zinc.

TABLA 6.1

Validación de Métodos de Análisis en Soluciones de Metales Individuales

Ion	KMnO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Interferencia	
	Esperado	Obtenido	Esperado	Obtenido	Si	No
Fe <sup>2+</sup>	5.0 ml	5.0 ml				X
Fe <sup>3+</sup>	5.0 ml	5.2 ml				X
Cu <sup>2+</sup>			1.6 ml	1.5 ml		X
Zn <sup>2+</sup>	9.0 ml	9.0 ml				X
Pb <sup>2+</sup>			15 ml	15 ml		X

TABLA 6.2

Validación de Métodos de Análisis en Soluciones Binarias de Metales

Ion	KMnO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Interferencia	
	Esperado	Obtenido	Esperado	Obtenido	Si	No
Fe <sup>2+</sup> & Fe <sup>3+</sup>	2.5 ml 5.0 ml	2.6 ml 5.2 ml				X
Fe <sup>2+</sup> & Cu <sup>2+</sup>	2.5 ml	2.5 ml	0.8 ml	0.7 ml		X
Fe <sup>2+</sup> & Zn <sup>2+</sup>	2.5 ml 9.5 ml	2.6 ml 9.6 ml				X
Fe <sup>3+</sup> & Cu <sup>2+</sup>	2.5 ml	2.7 ml	0.8 ml	0.8 ml		X
Fe <sup>3+</sup> & Zn <sup>2+</sup>	2.5 ml 9.5 ml	2.5 ml 9.4 ml				X
Cu <sup>2+</sup> & Zn <sup>2+</sup>	9.5 ml	9.4 ml	0.8 ml	0.7 ml		X

TABLA 6.3

Validación de Métodos de Análisis en Soluciones Terciarias de Metales

Ion	KMnO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Interferencia	
	Esperado	Obtenido	Esperado	Obtenido	Si	No
Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> & Zn <sup>2+</sup>	1.7 ml 3.3 ml 9.7 ml	1.7 ml 3.4 ml 9.7 ml				X
Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> & Cu <sup>2+</sup>	1.7 ml 3.3 ml	1.7 ml 3.3 ml	0.5 ml	0.5 ml		X
Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> & Zn <sup>2+</sup>	1.7 ml 0.5 ml	1.9 ml 0.4 ml	9.7 ml	9.8 ml		X
Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> & Zn <sup>2+</sup>	1.7 ml 0.5 ml	1.8 ml 0.5 ml	9.7 ml	9.7 ml		X

TABLA 6.4

Validación de Métodos de Análisis en Soluciones Cuaternarias de Metales

Ion	KMnO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Interferencia	
	Esperado	Obtenido	Esperado	Obtenido	Si	No
Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> & Zn <sup>2+</sup>	1.3 ml 2.5 ml 9.8 ml	1.3 ml 2.5 ml 9.9 ml	0.4 ml	0.3 ml		X

## 6.2 Caracterización de las muestras

La Tabla 6.2 muestra los resultados obtenidos para la caracterización de las tres muestras de soluciones de biolixiviación utilizadas en este trabajo. Se puede observar que las características de las soluciones generadas por un proceso de biolixiviación controlado en laboratorio son muy similares a las de la solución de biolixiviación natural, Orenas.

Una vez realizados estos análisis se determinó que el componente predominante de las soluciones era hierro, sin embargo, éste se encontraba como Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Debido a que el pH de precipitación de Fe<sup>2+</sup> es muy cercano al pH de precipitación del Cu fue necesario usar un oxidante para pasar de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> permitiendo así que el rango de precipitación entre cobre y hierro sea más amplio.

TABLA 6.5

Características de las Soluciones

Solución	pH inicial	Volumen (l)	Sulfatos (g/l)	Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	Fe <sup>3+</sup> (mg/l)	Fe total (mg/l)	Cobre (mg/l)	Cinc (mg/l)
Biolixiviación Orenas	1.92	14	60.98	55.84	12660.2	12716	108.8	464.0
Biolixiviación USFQ 1	1.68	14	54.35	1563.52	10290.5	11854	71.8	301.2
Biolixiviación USFQ 4	2.54	14	53.89	1072.13	9323.9	10396	108.4	381.8

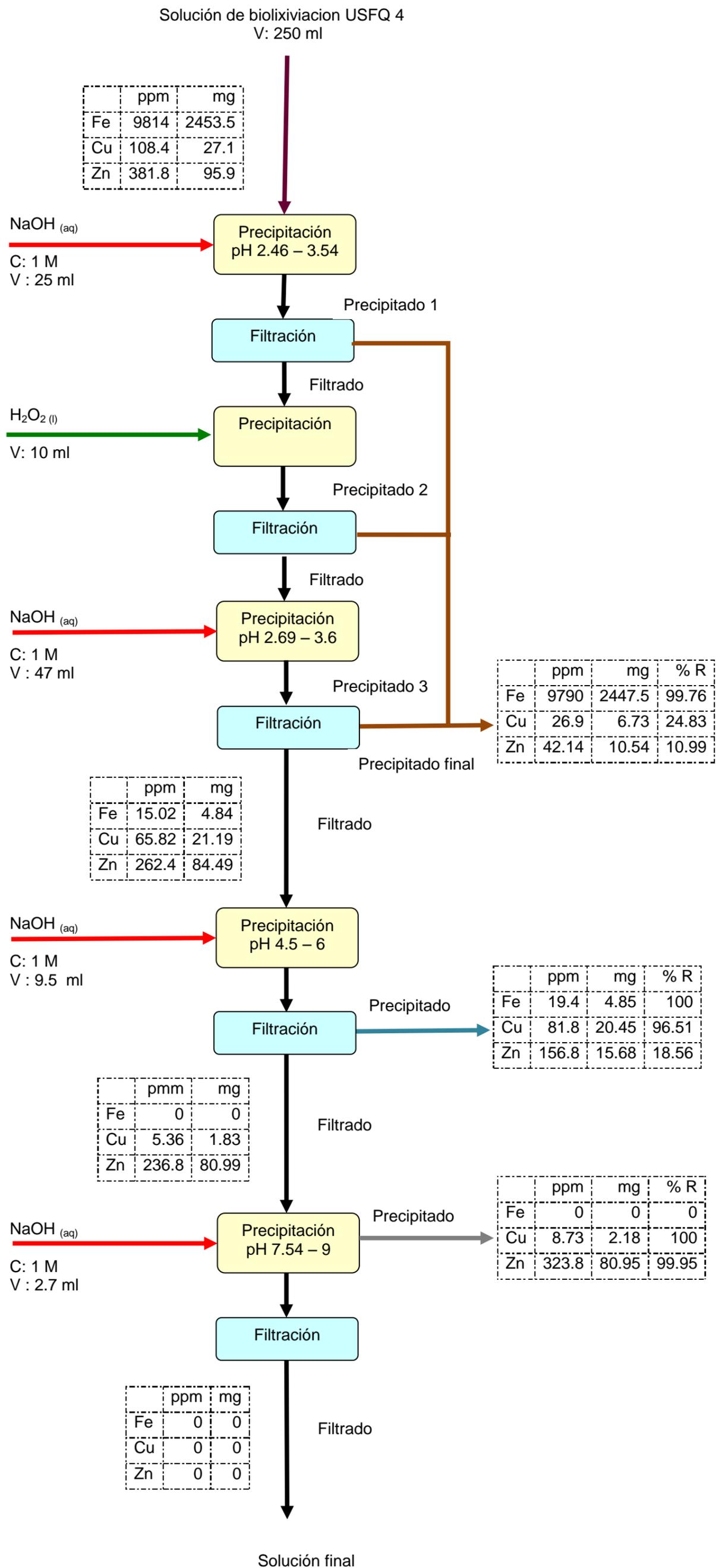
### 6.3 Pruebas de precipitación selectiva

**6.3.1 Primera prueba.** Se tomó 250 ml de solución de biolixiviación USFQ 4, se agregó 25 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.46 a 3.54. Bajo estas condiciones se obtuvo el precipitado uno y al filtrado se añadió 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener el precipitado dos. La presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó que el pH de la solución baje, permitiendo así realizar una tercera precipitación al variar el pH de 2.69 a 3.6 por la adición de 47 ml de NaOH 1M. Finalmente se filtró y se analizó los tres precipitados juntos. Una vez realizada esta primera parte del proceso se obtuvo una remoción de hierro del 99.76%, de cobre del 24.83% y de cinc del 10.99%.

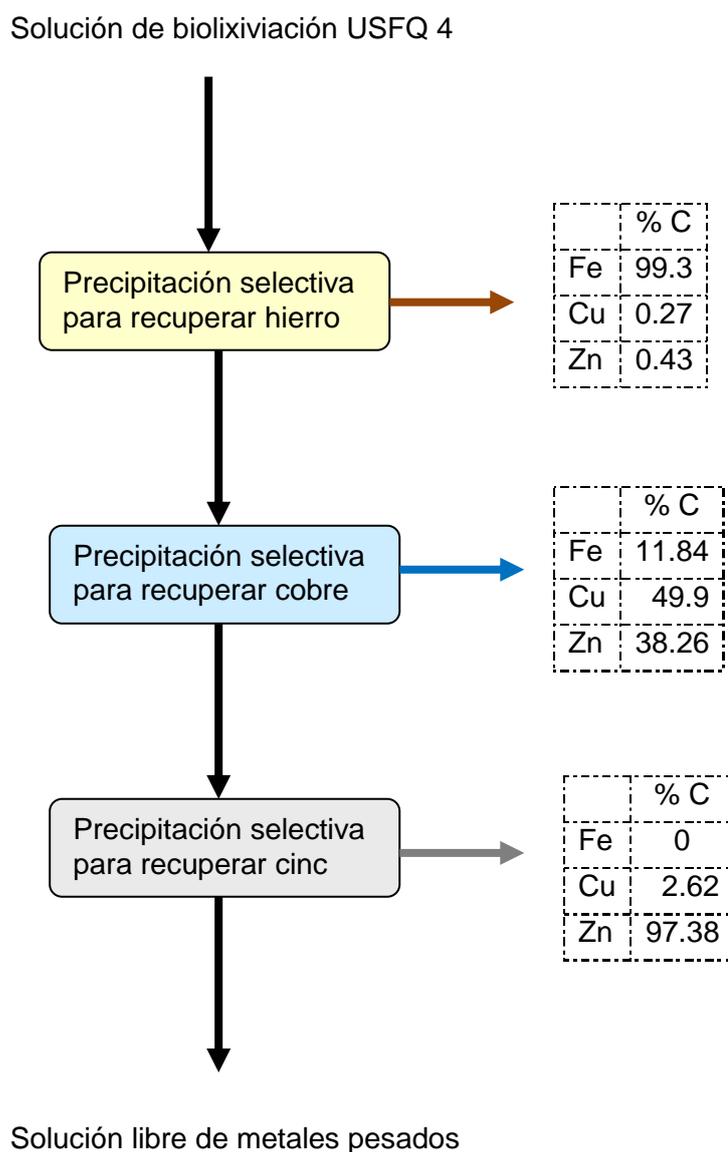
La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse 9.5 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 4.5 a 6. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 100%, el cobre en un 96.51% y el cinc en un 18.56%.

El último paso a realizar es variar el pH de la solución filtrada de 7.54 a 9 mediante la adición de 2.7 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados. Este último paso permitió recuperar el 100% de cobre y el 99.95% de cinc. La Figura 6.1 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.2 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Para confirmar la reproducibilidad de los resultados, se trabajó con el mismo método en una segunda muestra, se tomó 250 ml de solución de biolixiviación USFQ 4, se agregó 25 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.46 a 3.58. Bajo estas condiciones se obtuvo el precipitado uno y al filtrado se añade 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figura 6.1** Diagrama de flujo precipitación selectiva primera prueba



**Figura 6.2** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la primera prueba.

para obtener el precipitado dos. La presencia del  $H_2O_2$  provocó que el pH de la solución baje, permitiendo así realizar una tercera precipitación al variar el pH de 2.63 a 3.65 por la adición de 46.5 ml de NaOH 1M. Finalmente se filtró y analizó los

tres precipitados juntos. Una vez realizada esta primera parte del proceso se obtuvo una remoción de hierro del 99.31%, de cobre del 20.52% y de cinc del 9.45%.

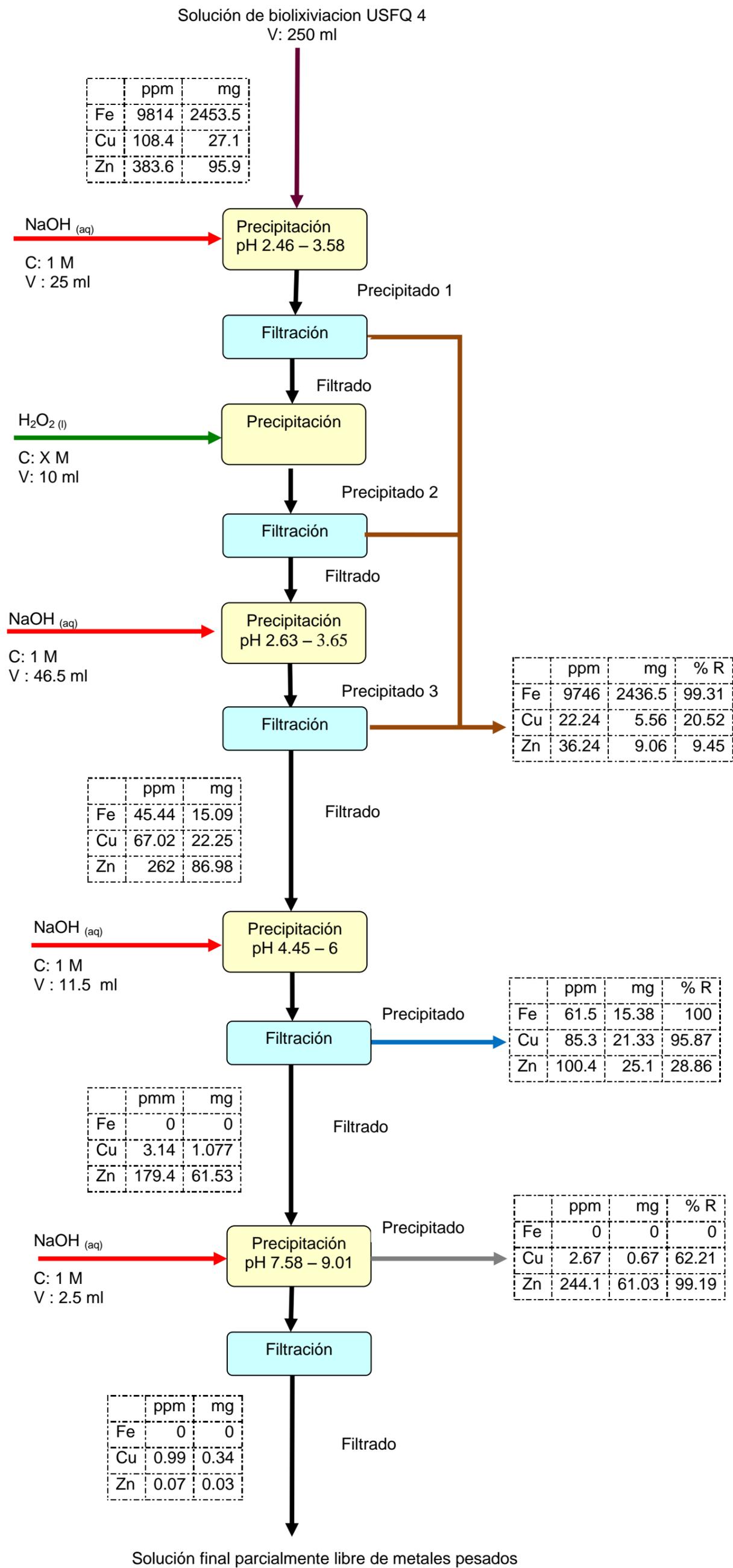
La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse 11.5 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 4.45 a 6. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 100%, el cobre en un 95.87% y el cinc en un 28.86%

El último paso a realizar es variar el pH de la solución filtrada de 7.58 a 9.01 mediante la adición de 2.5 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución parcialmente libre de metales pesados. Este último paso permitió recuperar el 62.21% de cobre y el 99.19% de cinc. La Figura 6.3 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.4 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Utilizando este proceso se cumple con los límites de descarga máxima permisible para el sistema de alcantarillado público, un cuerpo de agua dulce y un cuerpo de agua marina. En el anexo 7 se muestran las tablas con dichos límites.

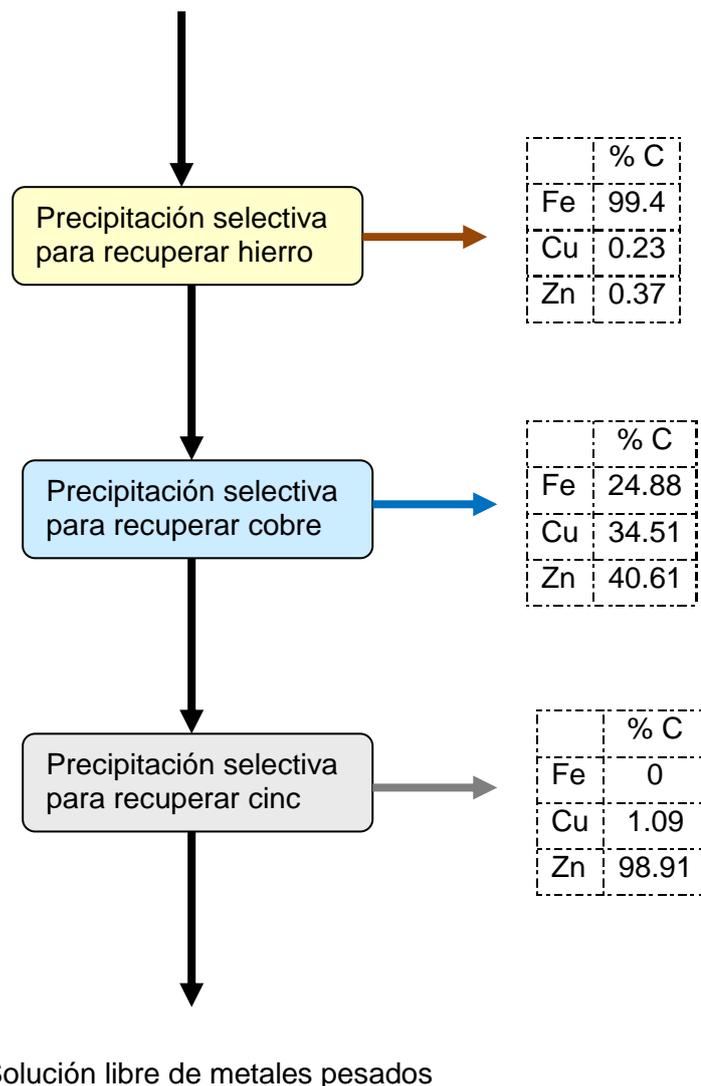
Tras estas primeras pruebas se decidió analizar cada uno de los precipitados obtenidos en cada fase para conocer la contribución de cada proceso de precipitación en la recuperación de cobre, hierro y cinc.

**6.3.2 Segunda prueba.** Se tomó 250 ml de solución de biolixiviación USFQ 4, se agregó 39.7 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.48 a 3.5 a esto se añadió directamente 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener el primer precipitado. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Una vez realizada esta primera parte del



**Figura 6.3** Diagrama de flujo precipitación selectiva validación de la primera prueba

Solución de biolixiviación USFQ 4



**Figura 6.4** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la validación de la primera prueba.

proceso se obtuvo una remoción de hierro del 74.78%, de cobre del 12.29% y de cinc del 17.02%. La presencia del  $H_2O_2$  provocó que el pH de la solución baje, permitiendo así realizar una segunda precipitación al variar el pH de 2.5 a 3.62 por la adición de 29.8 ml de NaOH 1M. Se filtró la solución y se analizó el precipitado.

Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 83.73%, el cobre en un 3.43% y el cinc en un 2.08%.

Debido a que al usar el primer método se obtuvieron altos niveles de coprecipitación entre el cobre y el cinc se agregó 90.7 ml de NaOH 1M a la solución filtrada para obtener una subida de pH de 4.18 a 13. A pH 13 todo el cobre precipitó y el cinc se disolvió nuevamente. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este paso permitió recuperar el hierro en un 98.75%, el cobre en un 67.36% y el cinc en un 86.58%.

Finalmente para precipitar el cinc se bajó el pH a 5.6 mediante la adición de 23.5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Posteriormente se varió el pH de la solución de 5.6 a 9.28 mediante la adición de 2.7 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución parcialmente libre de metales pesados. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este último proceso permitió recuperar el hierro en un 41.77%, el cobre en un 88.46% y el cinc en un 89.54%. La Figura 6.5 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.6 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Utilizando este proceso se cumple con los límites de descarga máxima permisible, tanto para el hierro como para el cinc, para el sistema de alcantarillado público, un cuerpo de agua dulce y un cuerpo de agua marina. El cobre en solución supera ligeramente los límites permitidos. En el anexo 7 se muestran las tablas con dichos límites.

Esta segunda prueba demostró que subir el pH para precipitar juntos el cobre y el cinc y que simultáneamente exista una redisolución del cinc, no sirvió para evitar la coprecipitación. Es por ello que en las siguientes pruebas no se uso este paso.

Solución de biolixiviación USFQ 4  
V: 250 ml

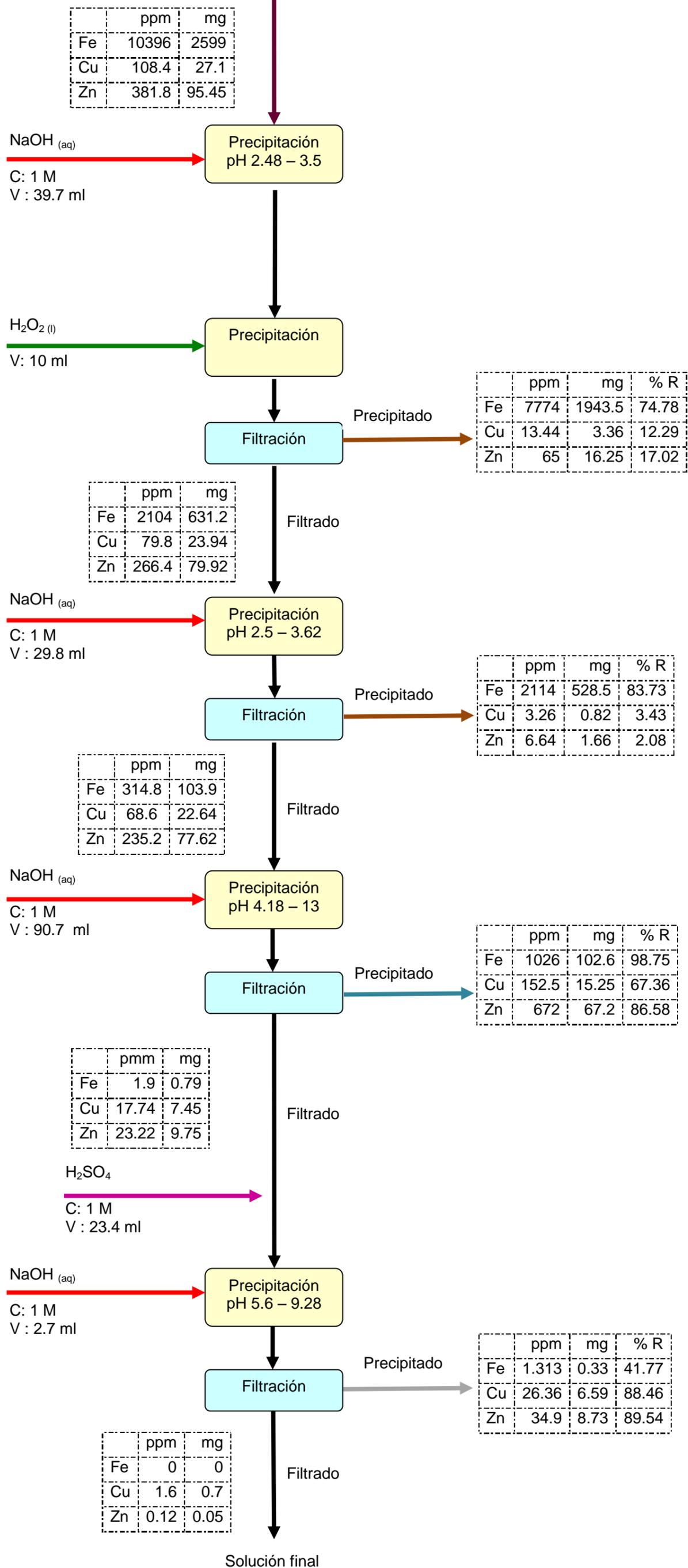
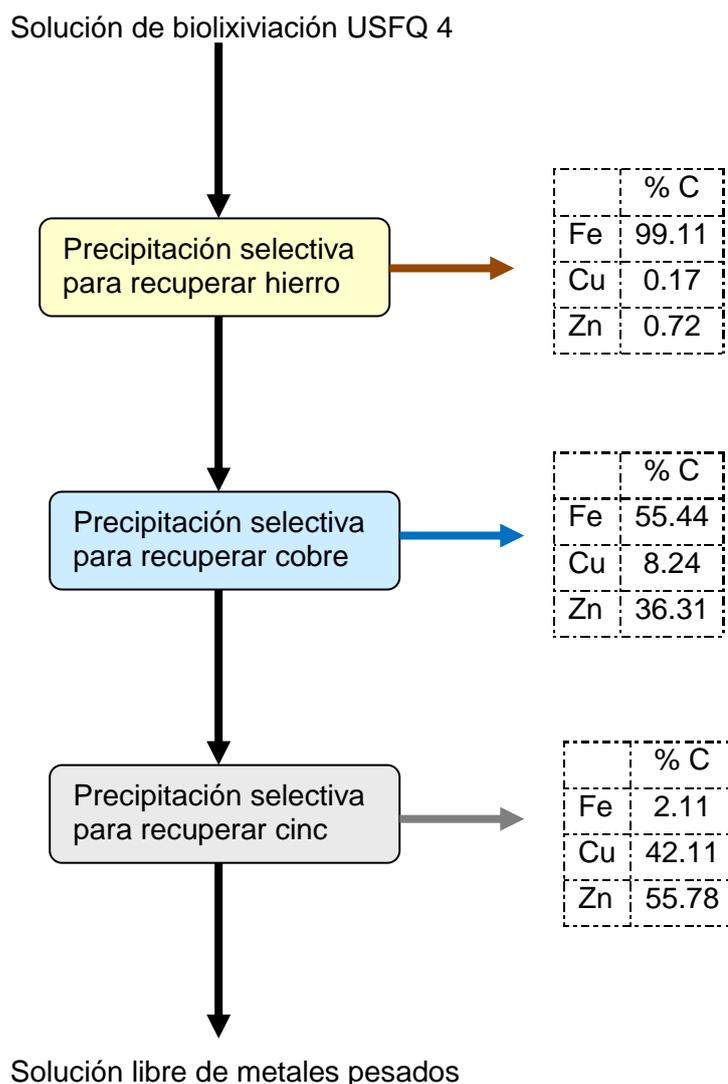


Figura 6.5 Diagrama de flujo precipitación selectiva segunda prueba



**Figura 6.6** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la segunda prueba.

**6.3.3 Tercera prueba.** Se tomó 250 ml de solución de biolixiviación USFQ 1, se agregó 76.5 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.32 a 3.62. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Una vez realizada esta primera parte del proceso se obtuvo una remoción de hierro del 17.14%, de cobre del 16.77% y de cinc del 7.12%. A este primer filtrado se añadió 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener un segundo precipitado. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 17.73%, el cobre en un 5.43% y el

cinc en un 0.23%. La presencia del  $H_2O_2$  provocó que el pH de la solución baje, permitiendo así realizar una tercera precipitación al variar el pH de 2.3 a 3.61 por la adición de 69.7ml de NaOH 1M. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este proceso permitió remover el hierro en un 97.73%, el cobre en un 16.78% y el cinc en un 8.22%.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse 16.7 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 4.12 a 6. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este paso permitió remover el hierro en un 100%, el cobre en un 91.06% y el cinc en un 44.63%.

El último paso a realizar es variar el pH de la solución filtrada de 8 a 9.05 mediante la adición de 2.4 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este último proceso permitió recuperar el cobre en un 84.96% y el cinc en un 100%. La Figura 6.7 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.8 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Utilizando este proceso se cumple con los límites de descarga máxima permisible para el sistema de alcantarillado público, un cuerpo de agua dulce y un cuerpo de agua marina. En el anexo 7 se muestran las tablas con dichos límites.

Esta tercera prueba demostró que cada paso utilizado para recuperar el hierro es importante. Las tres primeras precipitaciones, tienen una contribución significativa y no se puede omitir ninguno de ellos. Sin embargo, la coprecipitación sigue siendo

alta. Por ello se decidió usar floculantes después de cada precipitación esperando que aumente la remoción de metales y disminuya la coprecipitación.

**6.3.4 Cuarta prueba.** Se tomó 250 ml de solución de biolixiviación USFQ 1, se agregó 79.5 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.28 a 3.8. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Una vez realizada esta primera parte del proceso se obtuvo una remoción de hierro del 7.34%, de cobre del 46.55% y de cinc del 26.27%. A este primer filtrado se añadió 1 g/l de floculante y se lo dejó agitar por media hora. Se filtró la solución y se analizó el filtrado. Por medio de balance de masa se determinó la composición en masa de los metales presentes en el precipitado y se obtuvo que la coagulación permitió remover el hierro en un 0.08%, el cobre en un 8.13% y el cinc en un 45.85%. Se añadió 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la solución filtrada obteniéndose un tercer precipitado. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 24.21%, el cobre en un 10.24% y el cinc en un 20.68%. Se agregó 1 g/l de floculante a la solución filtrada y se dejó agitar por media hora. Se filtró la solución y se analizó el filtrado. Por medio de balance de masa se determinó la composición en masa de los metales presentes en el precipitado y se obtuvo que la coagulación permitió remover el hierro en un 51.58%, el cobre en un 4.81% y el cinc en un 0%. La presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó que el pH de la solución baje, permitiendo así realizar una quinta precipitación al variar el pH de 2.28 a 3.38 por la adición de 59.4 ml de NaOH 1M. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este proceso permitió remover el hierro en un 97.13%, el cobre en un 56.52% y el cinc en un 8.42%.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse 1.2 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 5 a 6.06. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este paso permitió remover el hierro en un 37.33%, el cobre

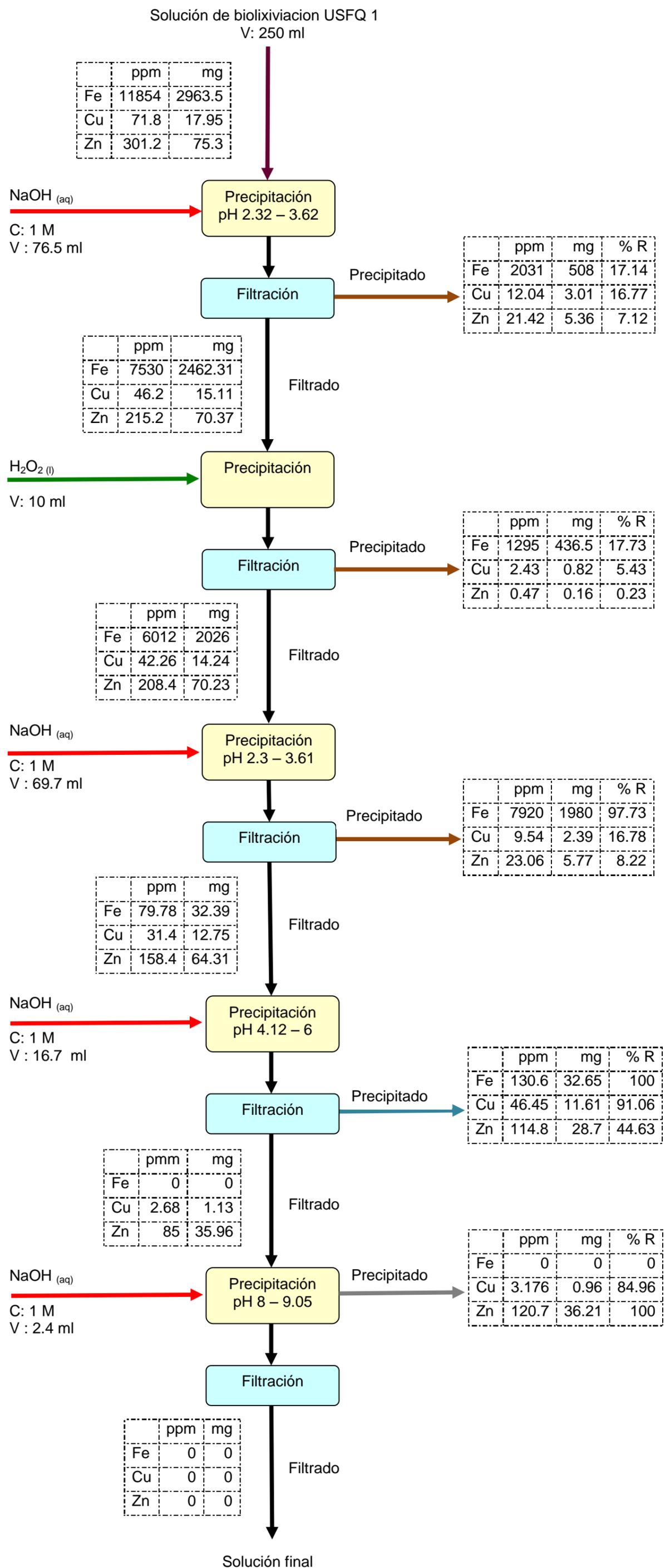
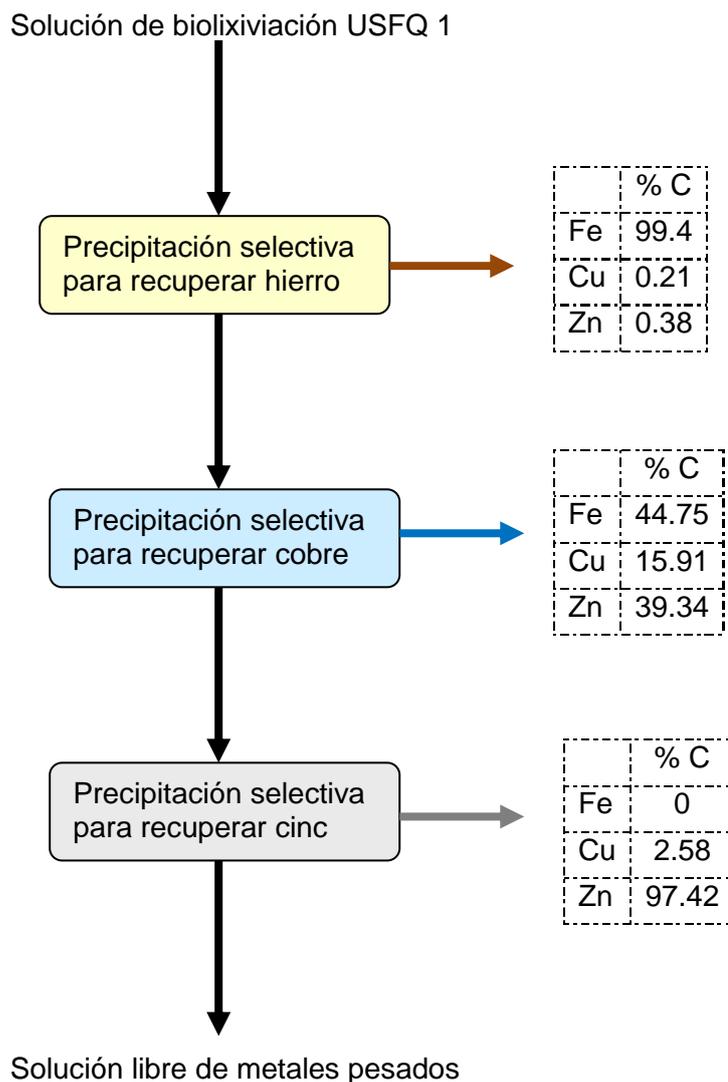


Figura 6.7 Diagrama de flujo precipitación selectiva tercera prueba



**Figura 6.8** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la tercera prueba.

en un 90.22% y el cinc en un 57.31%. Se agregó 1 g/l de floculante a la solución filtrada y se dejó agitar por media hora. Se filtró la solución y se analizó el filtrado. Por medio de balance de masa se determinó la composición en masa de los metales presentes en el precipitado y se obtuvo que la coagulación permitió remover el hierro en un 1.28%, el cobre en un 5.88% y el cinc en un 0%.

El último paso a realizar es variar el pH de la solución filtrada de 7.5 a 9 mediante la adición de 2 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución parcialmente libre de metales pesados. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este último proceso permitió recuperar el hierro en un 90.18%, el cobre en un 100% y el cinc en un 88.42%. La Figura 6.9 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.10 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Utilizando este proceso se cumple con los límites de descarga máxima permisible para el sistema de alcantarillado público, un cuerpo de agua dulce y un cuerpo de agua marina. En el anexo 7 se muestran las tablas con dichos límites.

Esta cuarta prueba demostró que el uso de floculante ayuda a remover los metales pesados; sin embargo, no evita la coprecipitación. Tomando en cuenta que la cantidad de metales pesados removida con el uso de floculantes no ayuda a mejorar la recuperación global de hierro, cobre y cinc, se considero que no era necesario usar floculantes en pruebas posteriores.

**6.3.5 Quinta prueba.** En la tercera prueba se verifico las contribuciones de los tres primeros pasos del proceso, y se pudo apreciar que la primera filtración podía ser omitida. Es así que en esta prueba se tomó 250 ml de solución de biolixiviación USFQ 1, se agregó 77.5 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.34 a 3.56 a esto se añade directamente 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener el primer precipitado. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Una vez realizada esta primera parte del proceso se obtuvo una remoción de hierro del 49.72%, de cobre del 9.08% y de cinc del 8.92%. La presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó que el pH de la

Solución de biolixiviación USFQ 1  
V: 250 ml

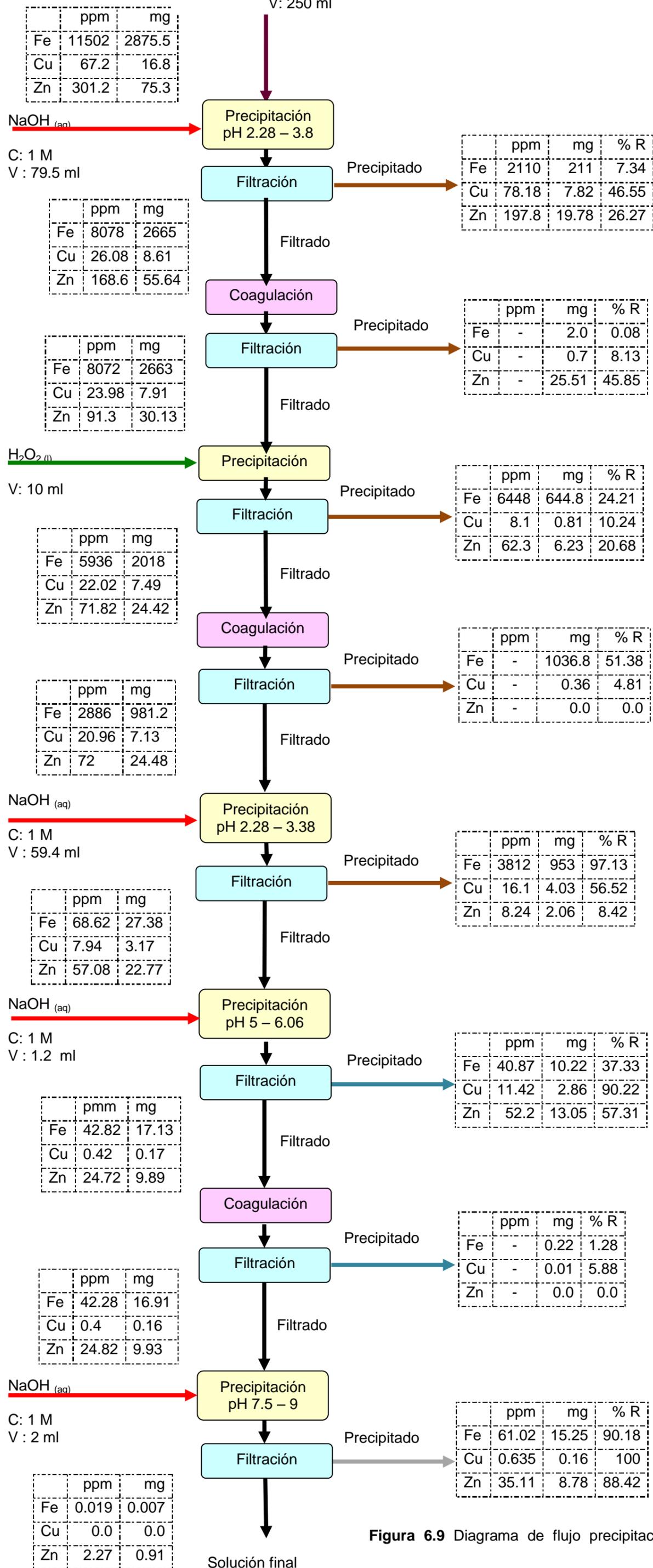
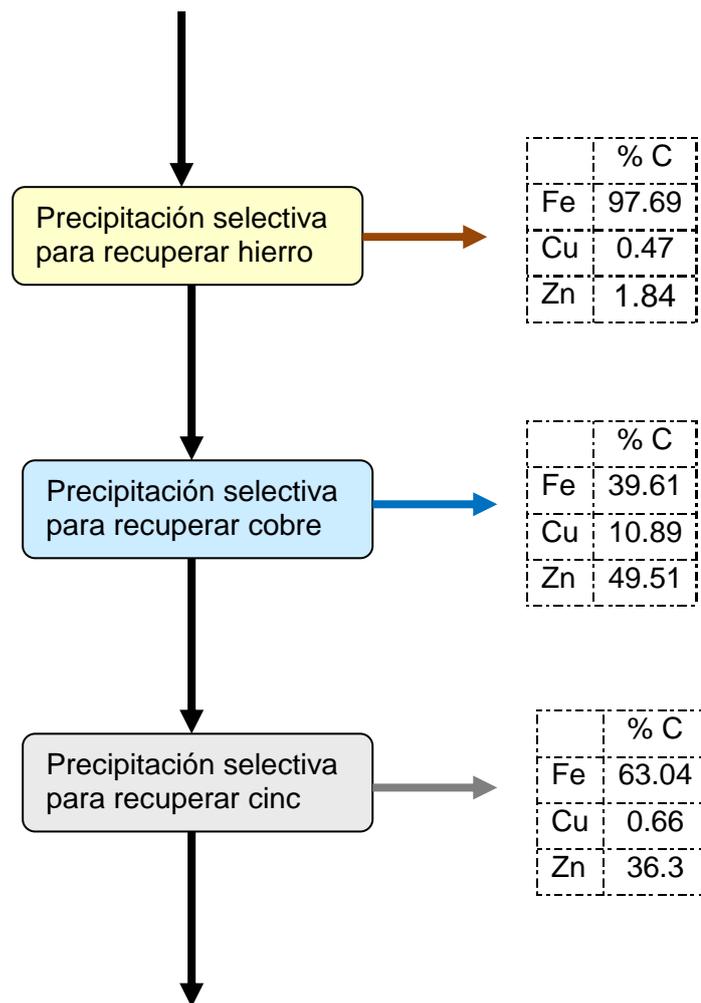


Figura 6.9 Diagrama de flujo precipitación selectiva cuarta

Solución de biolixiviación USFQ 1



Solución parcialmente libre de metales pesados

**Figura 6.10** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la cuarta prueba.

solución baje, permitiendo así realizar una segunda precipitación al variar el pH de 2.28 a 3.51 por la adición de 55.9 ml de NaOH 1M. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 98.22%, el cobre en un 3.19% y el cinc en un 1.78%.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse 20.5 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 4.15 a 6. Se filtró la solución y se

analizó el precipitado. Este paso permitió remover el hierro en un 93.9%, el cobre en un 92.37% y el cinc en un 80.74%.

El último paso a realizar es variar el pH de la solución filtrada de 6.73 a 9 mediante la adición de 8.7 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados. Se filtró la solución y se analizó el precipitado 87 Este último proceso permitió recuperar el hierro en un 7.28%, el cobre en un 84.62% y el cinc en un 95.78%. La Figura 6.11 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.12 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Utilizando este proceso se cumple con los límites de descarga máxima permisible para el sistema de alcantarillado público, un cuerpo de agua dulce y un cuerpo de agua marina. En el anexo 7 se muestran las tablas con dichos límites.

**6.3.6 Sexta prueba.** Se tomó 250 ml de solución de biolixiviación Orenas, se agregó 150 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.4 a 3.08 a esto se añade directamente 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener el primer precipitado. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Una vez realizada esta primera parte del proceso se obtuvo una remoción de hierro del 78.58%, de cobre del 13.31% y de cinc del 7.43%. La presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó que el pH de la solución baje, permitiendo así realizar una segunda precipitación al variar el pH de 3 a 3.52 por la adición de 18.3 ml de NaOH 1M. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 74.16%, el cobre en un 4.21% y el cinc en un 3.11%. Sin embargo, el filtrado aun poseía un color rojo altamente turbio, que demostraba la presencia de hierro en solución, es por ello que se decidió usar un floculante para mejorar la remoción de los metales pesados. Se agregó 1 g/l de floculante a la solución filtrada y se dejó agitar por media hora.

Solución de biolixiviación USFQ 1  
V: 250 ml

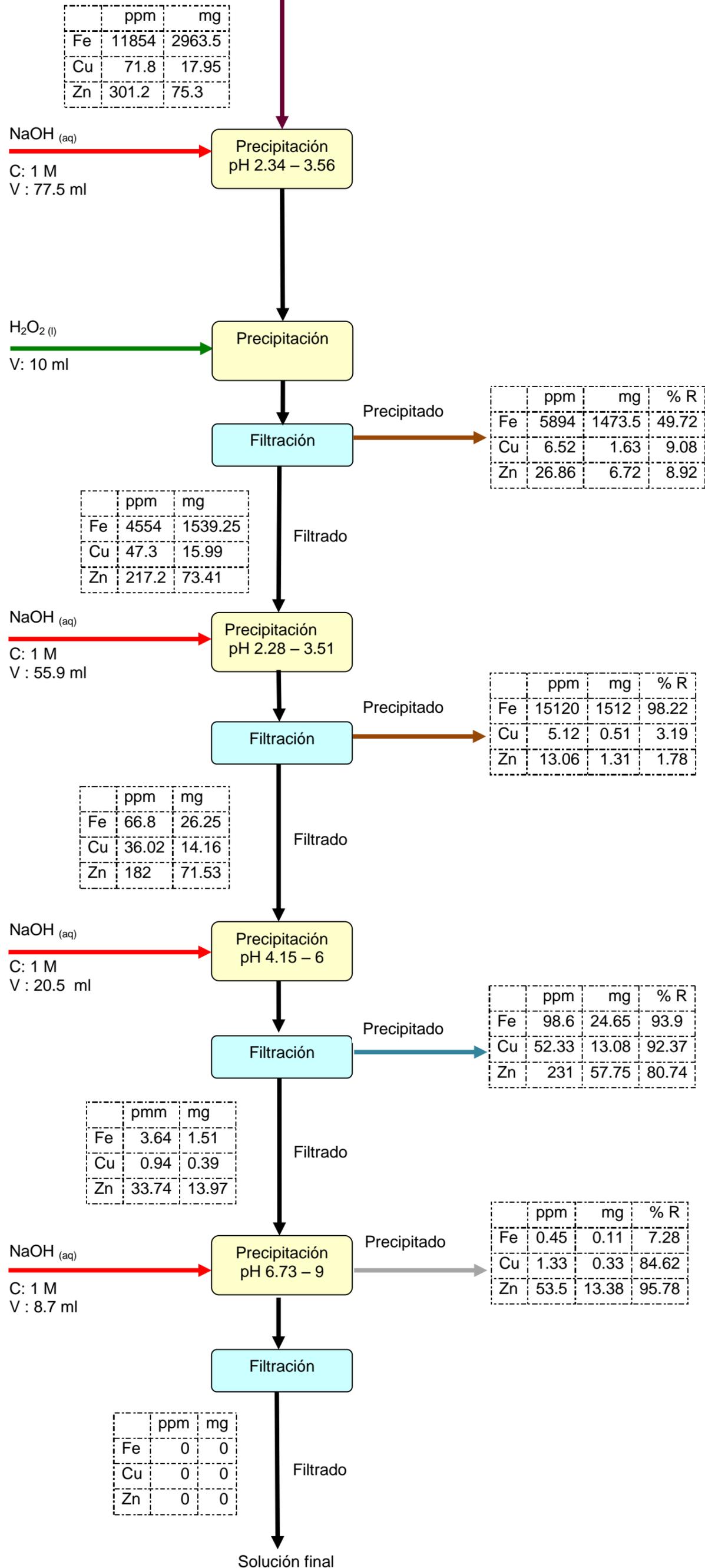
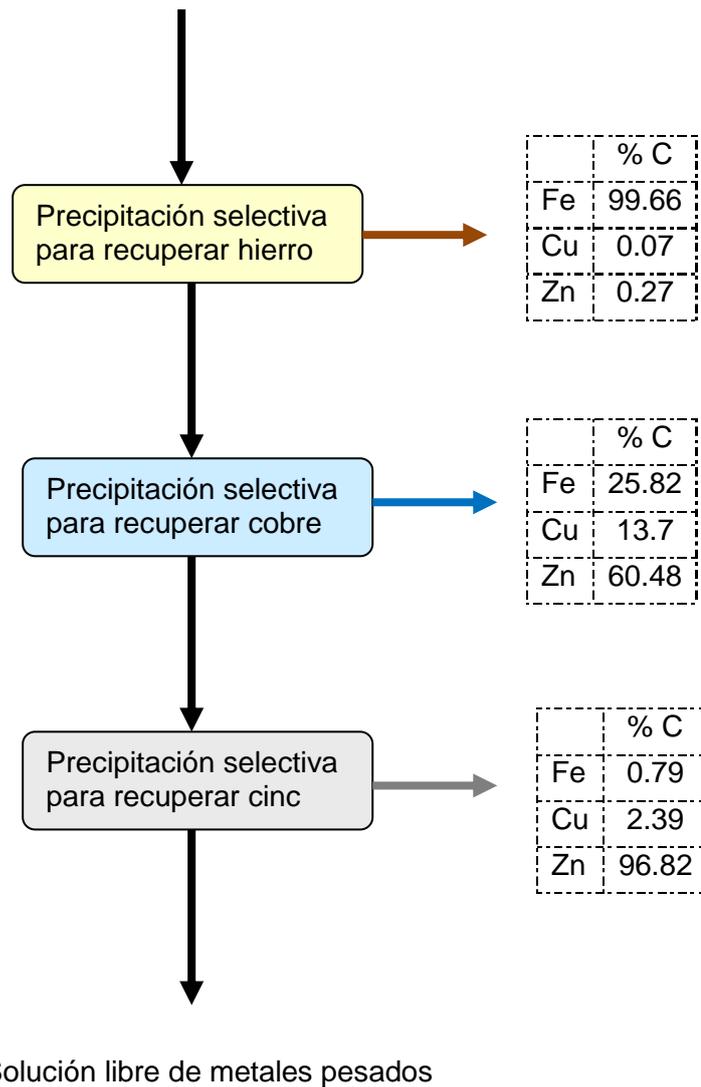


Figura 6.11 Diagrama de flujo precipitación selectiva quinta prueba

Solución de biolixiviación USFQ 1



**Figura 6.12** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la quinta prueba.

Se filtró la solución y se analizó el filtrado. Por medio de balance de masa se determinó la composición en masa de los metales presentes en el precipitado y se obtuvo que la coagulación permitió remover el hierro en un 73.9%, el cobre en un 0% y el cinc en un 9.72%.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse 35.9 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 3.98 a 6.28. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este proceso permitió remover el hierro en un 96.11%, el cobre en un 92.25% y el cinc en un 94.97%.

El último paso a realizar es variar el pH de la solución filtrada de 5.7 a 10 mediante la adición de 1.7 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este último proceso permitió recuperar el hierro en un 63.33%, el cobre en un 36.67% y el cinc en un 100%. La Figura 6.13 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.14 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Para confirmar la reproducibilidad de los resultados, se trabajó con el mismo método en una segunda muestra, se tomó 250 ml de solución de biolixiviación Orenas, se agregó 150 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 2.4 a 3.08 a esto se añade directamente 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener el primer precipitado. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Una vez realizada esta primera parte del proceso se obtuvo una remoción de hierro del 71.01%, de cobre del 9.63% y de cinc del 12.54%.

La presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó que el pH de la solución baje, permitiendo así realizar una segunda precipitación al variar el pH de 3 a 3.52 por la adición de 18.3 ml de NaOH 1M. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Esta siguiente fase del proceso permitió remover el hierro en un 81.59%, el cobre en un 2.84% y el cinc en un 1.72%. Sin embargo, el filtrado aun poseía un color rojo altamente turbio, que

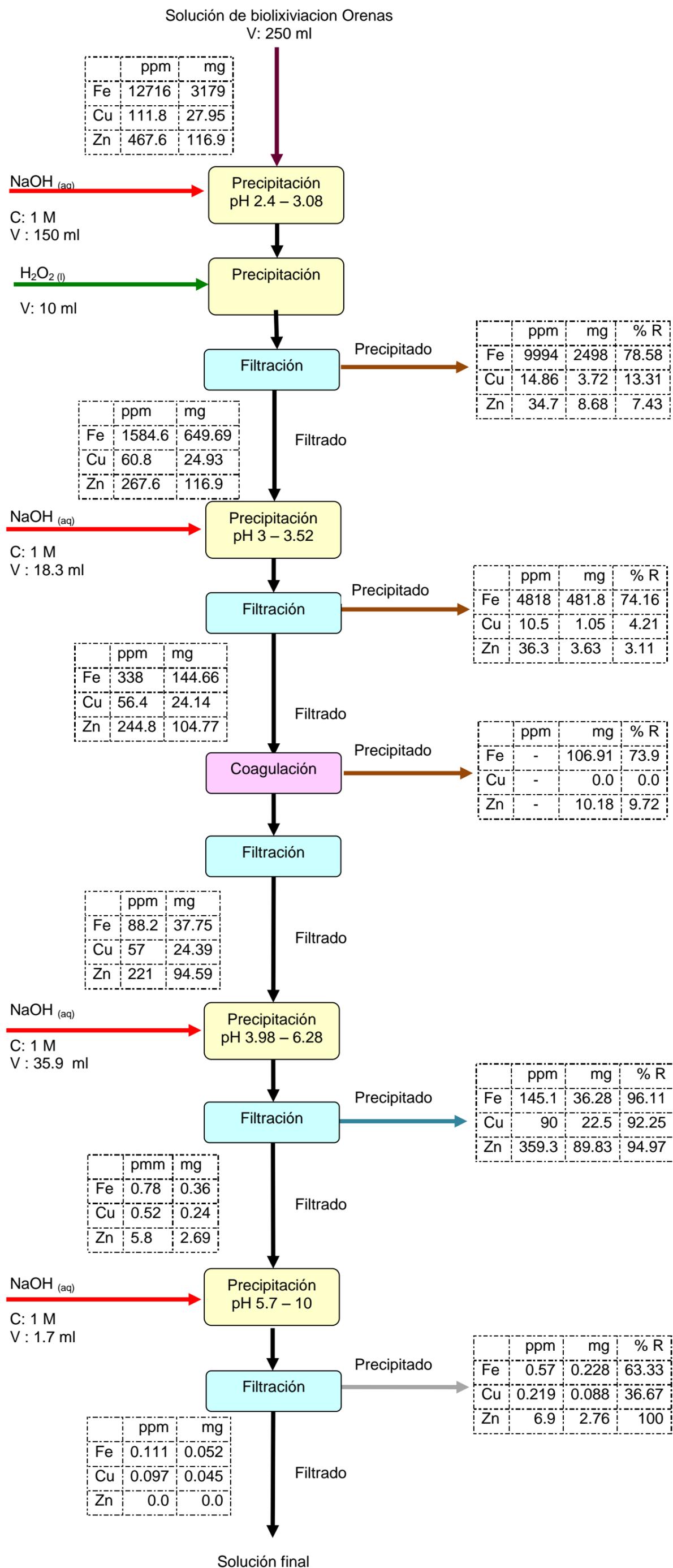
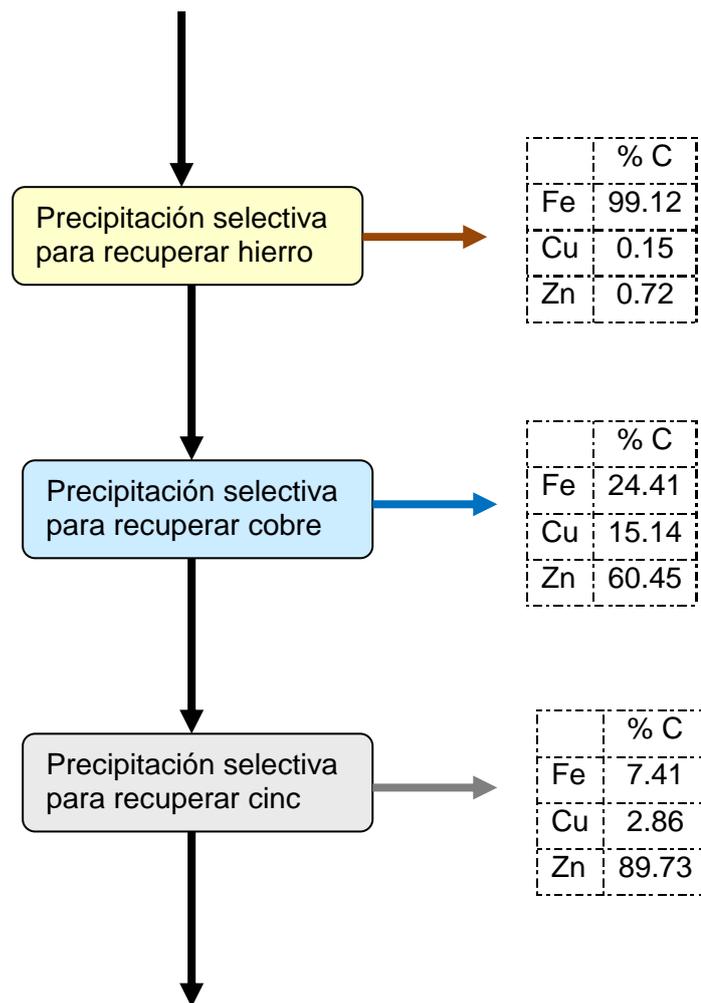


Figura 6.13 Diagrama de flujo precipitación selectiva sexta prueba

Solución de biolixiviación Orenas



Solución parcialmente libre de metales pesados

**Figura 6.14** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la sexta prueba.

demostraba la presencia de hierro en solución, es por ello que se decidió usar un floculante para mejorar la remoción de los metales pesados. Se agregó 1 g/l de floculante a la solución filtrada y se dejó agitar por media hora. Se filtró la solución y se analizó el filtrado. Por medio de balance de masa se determinó la composición en masa de los metales presentes en el precipitado y se obtuvo que la coagulación permitió remover el hierro en un 87.05%, el cobre en un 0% y el cinc en un 15.21%.

La solución filtrada entra en un nuevo proceso de precipitación al añadirse 35.9 ml de NaOH 1M obteniéndose una variación de pH de 3.98 a 6.28. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este proceso permitió remover el hierro en un 96.16%, el cobre en un 99.26% y el cinc en un 95.59%.

El último paso a realizar es variar el pH de la solución filtrada de 5.7 a 10 mediante la adición de 1.7 ml de NaOH 1M, para obtener un precipitado final y dejar la solución libre de metales pesados. Se filtró la solución y se analizó el precipitado. Este último proceso permitió recuperar el hierro en un 57.14%, el cobre en un 100% y el cinc en un 81.15%. La Figura 6.15 muestra el diagrama de flujo para la precipitación selectiva de hierro, cobre y cinc, junto a los porcentajes de recuperación en cada fase, mientras que la Figura 6.16 muestra la composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva.

Utilizando este proceso se cumple con los límites de descarga máxima permisible para el sistema de alcantarillado público, un cuerpo de agua dulce y un cuerpo de agua marina. En el anexo 7 se muestran las tablas con dichos límites.

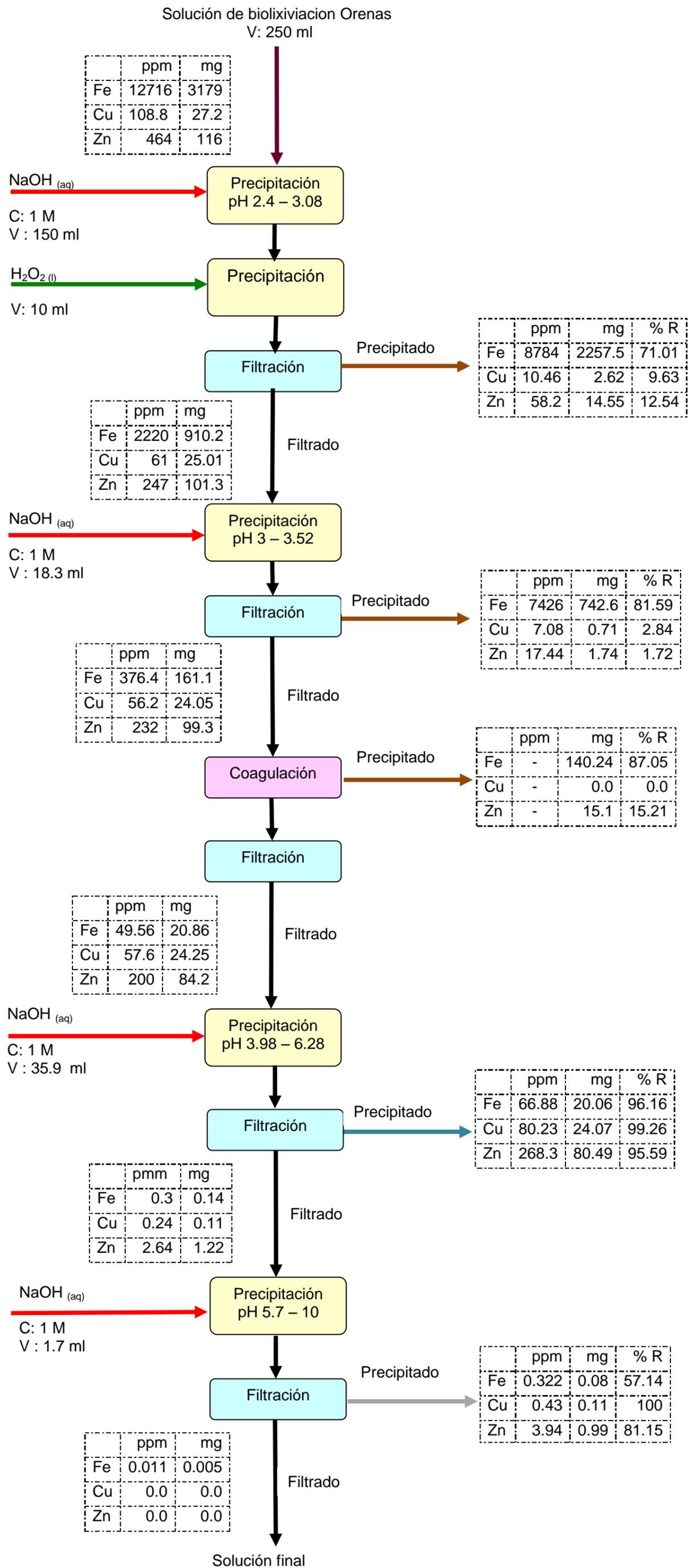
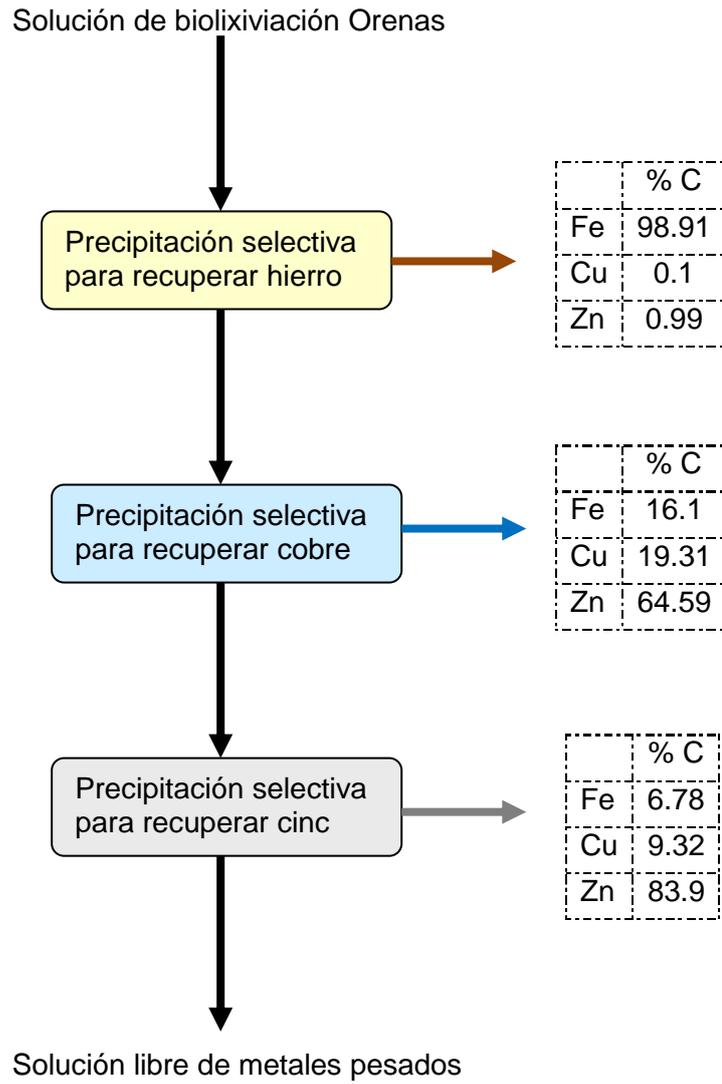


Figura 6.15 Diagrama de flujo precipitación selectiva validación de la sexta



**Figura 6.16** Composición de los precipitados obtenidos en cada etapa de precipitación selectiva en la validación de la sexta prueba.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se hicieron pruebas con soluciones estándar de concentraciones conocidas de los cinco elementos en forma individual y mediante titulación se comprobó las concentraciones; lo que permitió validar el método de titulación volumétrica. Se trabajó con los sulfatos de hierro, cobre y zinc; sin embargo, para el plomo se trabajó con acetato puesto que el sulfato de plomo no es soluble. El siguiente paso consistió en preparar soluciones binarias de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ; y  $\text{Cu}^{2+}$  con  $\text{Zn}^{2+}$  a diferentes concentraciones y realizar las titulaciones respectivas para confirmar que no exista interferencia. Luego se preparó soluciones terciarias de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ; y  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , a diferentes concentraciones y se realizó las titulaciones respectivas para confirmar que no exista interferencia. Finalmente se preparó una solución con la mezcla de los cuatro iones de interés  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a diferentes concentraciones y se realizó las titulaciones respectivas para confirmar que no exista interferencia. La validación de los métodos de análisis permitió demostrar que se puede determinar la presencia de cobre, hierro, plomo y cinc en una solución por medio de métodos sencillos de análisis. Los métodos utilizados son factibles de utilizar en campo puesto que solo se necesita de material de vidrio y de reactivos químicos.

Las pruebas de biolixiviación demostraron que es posible generar soluciones, con características muy similares al drenaje ácido de mina natural, de manera controlada en un laboratorio. La biolixiviación del mineral aurífero del distrito minero Bella Rica

utilizando agitación, aireación, drenaje ácido de mina, medio de nutrientes K9, y un pH bajo demostró que en un periodo de seis meses se puede tener actividad bacteriana y un aumento de los metales pesados en solución. Este proceso puede ser potencialmente utilizado para procesos industriales de liberación de oro asociados a sulfuros metálicos.

La precipitación selectiva de los metales pesados se realizó en tres fases. La primera fase se realizó en un rango de pH de 2 a 4 para recuperar hierro; la segunda fase se realizó en un rango de pH de 4 a 6 para recuperar cobre; y la tercera fase se realizó en un rango de pH de 6 a 10 para recuperar cinc.

Se utilizó coagulantes y oxidantes para mejorar los porcentajes de recuperación y evitar la coprecipitación. Sin embargo, se encontró que el uso de coagulantes no ayudaba a evitar la coprecipitación de metales, y que el aporte a los porcentajes de recuperación fue mínimo. Por otro lado, el peróxido de hidrogeno utilizado como segundo paso del proceso de recuperación fue de mucha ayuda en la recuperación de hierro, puesto que no solo sirvió para precipitar los metales sino que también bajó el pH de la solución permitiendo realizar otro proceso de precipitación dentro del rango de pH en el que el hierro precipita.

Todas las pruebas de precipitación selectiva realizadas permitieron eliminar por completo los metales pesados de la solución o dejarlas con concentraciones inferiores al límite máximo permisible para que puedan ser descargadas a un cuerpo de agua o al alcantarillado público. De esta manera se comprobó que la variación de pH es un método efectivo, fácil de usar y no costoso, factible de ser usado en la depuración de aguas que han sido contaminadas con metales pesados.

Los porcentajes de recuperación de metales pesados obtenidos fueron satisfactorios, se logro recuperar en su mayoría todo el metal presente en las soluciones. Sin embargo, no se pudo evitar la coprecipitación, los metales precipitados en cada fase no salieron puros. En la precipitación del hierro si existió selectividad, los porcentajes de hierro son superiores al 97%. En la precipitación del cobre no existió selectividad, se encuentran presentes los otros dos metales en porcentajes mayores al 10% y en algunos casos superan incluso al porcentaje de cobre recuperado; se pudo apreciar que el momento de precipitar el cobre este arrastraba gran parte del cinc en solución. Finalmente en la precipitación del cinc se consiguió una selectividad superior al 83% en la mayoría de las pruebas realizadas.

Los problemas encontrados debido a la coprecipitación de los metales podrían deberse a la adsorción entre iones. Para evitar la coprecipitación se recomienda realizar pruebas con distintos tipos de coagulantes y floculantes para mejorar la selectividad de la precipitación.

Las soluciones tratadas en esta investigación quedaron libres de metales pesados, sin embargo, el contenido de sulfatos antes de realizar los procesos de depuración fueron bastante altos, superando los limites de descarga permitidos. Con el proceso utilizado no se trato los sulfatos, por tanto se recomienda realizar estudios que permitan bajar los niveles de sulfatos al mínimo.

## ANEXO 1

### 1.1 Norma CIAMEX-001. Estandarización de solución 0.01 M de $\text{KMnO}_4$

#### 1.1.1 Reactivos

- Solución 0.01 M de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )
- Solución 0.01 M de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )
- Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

#### 1.1.2 Materiales

- Un gotero con ácido sulfúrico concentrado
- Una bureta de  $25\text{ cm}^3$  de capacidad
- Un porta buretas
- Una pinza para buretas
- Un vaso de  $50\text{ cm}^3$  de capacidad
- Una pipeta volumétrica de  $25\text{ cm}^3$
- Papel filtro
- Un embudo de vidrio
- Lana de vidrio
- Pesa muestras
- Un matraz Erlenmeyer de  $100\text{ cm}^3$
- Plancha de calentamiento
- Termómetro
- Un vaso de  $1500\text{ cm}^3$  de capacidad.

- Solución sulfocrómica, o solución al 10% de ácido clorhídrico o ácido nítrico.
- Agua destilada

### **1.1.3. Método**

- Se toman 25 cm<sup>3</sup> de solución 0.01 M de ácido oxálico, y se añade 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado.
- Se calienta la solución hasta 55-60 °C.
- Se titula con solución 0.01 M de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>). La solución inicial es transparente clara. La titulación termina cuando aparece un color ligeramente rosado en la solución que se está titulando.

## **1.2. Preparación de soluciones**

### **1.2.1 Solución 0.01 M de permanganato de potasio**

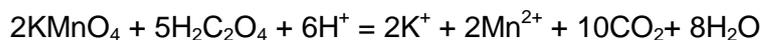
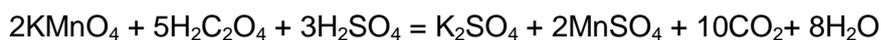
- Se calienta 1200 cm<sup>3</sup> de agua destilada hasta ebullición.
- Se deja hervir el agua destilada por espacio de 10 minutos.
- Se deja enfriar el agua destilada en envase destapado, hasta que llegue a temperatura ambiente.
- Se pesan 1.5803 g de permanganato de potasio, y se disuelven con el agua destilada previamente hervida, hasta completar 1000 cm<sup>3</sup>.
- Se filtra la solución utilizando lana de vidrio.
- Se recoge la solución filtrada en un recipiente oscuro que ha sido previamente lavado con mezcla sulfocrómica o con solución al 10% de ácido nítrico o ácido clorhídrico, y enjuagado repetidas veces con agua destilada.

### 1.2.2 Solución 0.01 M de ácido oxálico

- Se pesan 0.9000 g de ácido oxálico anhidro ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) o 1.2607 g de ácido oxálico dihidratado ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y se agrega agua destilada hasta completar  $1000 \text{ cm}^3$ .

### 1.3 Fundamentos de la valoración

Para la determinación de la concentración de la solución standard de  $\text{KMnO}_4$ , se valora la solución con una solución caliente 0.01 M de ácido oxálico, a unos 55-60 °C. Las reacciones químicas son:



Si ambas soluciones tienen la misma molaridad, esto significa que  $25 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  se titularán con  $10 \text{ cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$ .

#### 1.3.1 Pesos moleculares

$\text{KMnO}_4$  :..... 158.03 g/mol

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : ..... 90.00 g/mol

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :..... 126.07 g/mol

$\text{H}_2\text{SO}_4$ :..... 98.00 g/mol

#### 1.3.2 Cálculos

La molaridad de la solución de  $\text{KMnO}_4$  se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$5 \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2 \cdot C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$5 \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2 \cdot 0.01 \cdot 25$$

$$C_{\text{KMnO}_4} = 0.10 / V_{\text{KMnO}_4}$$

en donde:

$C_{\text{KMnO}_4}$ : Concentración molar de  $\text{KMnO}_4$  (moles/litro)

$V_{\text{KMnO}_4}$ : Volumen de solución 0.01 M de  $\text{KMnO}_4$  utilizada en la titulación ( $\text{cm}^3$ )

## ANEXO 2

### 2.1 Norma CIAMEX-002. Determinación de $\text{Fe}^{2+}$ en solución.

#### 2.1.2 Reactivos

- Solución de ácido fosfórico al 85% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- Solución 0.01 M de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )

#### 2.1.3 Materiales

- Un gotero
- Una bureta de 25  $\text{cm}^3$  de capacidad
- Un porta buretas
- Una pinza para buretas
- Un vaso de 50  $\text{cm}^3$  de capacidad
- Una pipeta volumétrica de 25  $\text{cm}^3$
- Papel filtro
- Un embudo de vidrio
- Lana de vidrio
- Pesa muestras
- Un matraz Erlenmeyer de 100  $\text{cm}^3$

#### 2.1.4 Método

- Se toma un volumen de pulpa, y se filtra.
- Se toman 25  $\text{cm}^3$  de solución filtrada, y se añade 5 gotas de ácido fosfórico al 85%.

- Se titula con solución 0.01 M de permanganato de potasio.
- La solución inicial es transparente clara. La titulación termina cuando aparece un color ligeramente rosado en la solución que se está titulando.

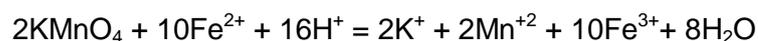
## 2.2 Preparación de soluciones

### 2.2.1 Solución 0.01 M de permanganato de potasio

- Ver Norma CIAMEX-001.

## 2.3 Fundamentos de la valoración

El hierro II se oxida a hierro III por acción del  $\text{KMnO}_4$ . Una vez que todo el hierro se encuentra oxidado durante la valoración, el exceso de permanganato tiñe la solución de un color rosado característico, lo que sirve para determinar el punto de equivalencia. Las reacciones químicas son:



La presencia de Fe III hace que la solución se torne amarilla, lo cual interfiere en la valoración con  $\text{KMnO}_4$ . La adición de ácido fosfórico enmascara al hierro III, volviendo la solución totalmente transparente, con lo que el cambio a color rosado al final de la valoración es fácilmente apreciable.

### 2.3.1 Pesos moleculares

$\text{KMnO}_4$  :..... 158.03 g/mol

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : ..... 277.91 g/mol

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ : ..... 561.88 g/mol

### 2.3.2 Cálculos

La molaridad de la solución de  $\text{Fe}^{2+}$  se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$10 \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2 \cdot C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}}$$

$$10 \cdot 0.01 \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2 \cdot C_{\text{Fe}} \cdot 25$$

$$C_{\text{Fe}} = 0.002 \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

en donde:

$C_{\text{Fe}}$ : Concentración molar del ion  $\text{Fe}^{2+}$  (moles/litro)

$V_{\text{KMnO}_4}$ : Volumen de solución 0.01 M de  $\text{KMnO}_4$  utilizada en la titulación ( $\text{cm}^3$ )

## ANEXO 3

### 3.1 Norma CIAMEX-003. Determinación de Fe total en solución

#### 3.1.1 Reactivos

- Solución saturada y filtrada de cloruro estannoso ( $\text{SnCl}_2$ )
- Solución 0.01 M de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )
- Solución 0.1 M de tiocianato de potasio ( $\text{KSCN}$ )
- Solución saturada de cloruro mercuríco ( $\text{HgCl}_2$ )

#### 3.1.2 Materiales

- Un gotero con solución 0.01 M de tiocianato de potasio
- Dos buretas de  $25 \text{ cm}^3$  de capacidad
- Un porta buretas
- Una pinza para buretas
- Un vaso de  $50 \text{ cm}^3$  de capacidad
- Una pipeta volumétrica de  $25 \text{ cm}^3$
- Papel filtro
- Pesa muestras
- Dos matraces de  $100 \text{ cm}^3$
- Un matraz de  $250 \text{ cm}^3$
- Un matraz Erlenmeyer de  $100 \text{ cm}^3$

#### 3.1.3 Método

- Se toma un volumen de pulpa, y se filtra.

- Se toman 25 cm<sup>3</sup> de solución filtrada, y se calienta hasta ebullición.
- Con una bureta se agrega solución saturada y filtrada de cloruro estannoso, hasta desaparición del color amarillo, característico de Fe III. La solución resultante es transparente clara, debido a la reducción de todo el Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>.
- Se añade una gota de solución 0.1 M de KSCN. Si la solución toma una coloración roja esto indica presencia de Fe<sup>3+</sup> en solución, por lo que se debe seguir añadiendo solución de SnCl<sub>2</sub>.
- Alternativamente al KSCN, se añade 10 cm<sup>3</sup> de solución saturada de HgCl<sub>2</sub> para eliminar el exceso de SnCl<sub>2</sub>. Se forma un precipitado blanco sedoso de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, producto de la oxidación de SnCl<sub>2</sub> a SnCl<sub>4</sub>.
- Se procede a titular el Fe<sup>2+</sup> de acuerdo a la Norma CIAMEX-002.
- La diferencia entre el valor hallado mediante este procedimiento y el método anterior corresponde a Fe<sup>3+</sup>.

### 3.2 Preparación de soluciones

#### 3.2.1 Solución saturada y filtrada de cloruro estannoso

- Se pesan 30 g de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y se disuelven en 100 cm<sup>3</sup> de HCl concentrado (37% w/w).
- Se añade agua destilada hasta completar 250 cm<sup>3</sup> de solución.
- La suspensión se lleva a ebullición por 10 minutos, y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.
- Se filtra la suspensión, y se recoge ambas fracciones
- El precipitado sirve para preparar una nueva solución saturada de SnCl<sub>2</sub>
- El filtrado es utilizado para reducir Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>.

### 3.2.2 Solución 0.01 M de KSCN

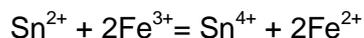
- Se pesan 0.9700 g de KSCN.
- Se disuelve con agua destilada hasta completar 100 cm<sup>3</sup> de solución.

### 3.2.3 Solución saturada de HgCl<sub>2</sub>:

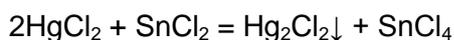
- Se pesan 5 g de HgCl<sub>2</sub>.
- Se disuelve con agua destilada hasta completar 100 cm<sup>3</sup> de solución.

## 3.3 Fundamentos de la valoración

El cloruro estannoso reduce al hierro III hasta hierro II en caliente, de acuerdo a la reacción química:



El exceso de cloruro estannoso se elimina con cloruro mercurioso, de acuerdo a la reacción química:



El cloruro mercurioso es un precipitado blanco sedoso, por lo que su formación indica el fin de la oxidación de Sn<sup>2+</sup> a Sn<sup>4+</sup>. Se debe formar solamente un pequeño enturbiamiento de la solución. La formación de una gran cantidad de precipitado, o de un precipitado gris o negro, debido a la reducción de mercurio a estado elemental, indica un exceso de SnCl<sub>2</sub>, y se debe repetir el proceso. En esta valoración, no hay interferencia del permanganato de potasio con el cloruro de mercurio.

Alternativamente, el KSCN en presencia de iones  $\text{Fe}^{3+}$  forma complejos color rojo sangre, por lo que una gota de solución de KSCN en solución de  $\text{Fe}^{3+}$  es suficiente para determinar su presencia.

### 3.3.1 Pesos moleculares

$\text{KMnO}_4$  :..... 158.03 g/mol

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : ..... 90 g/mol

$\text{H}_2\text{SO}_4$ :..... 98 g/mol

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : ..... 277.91 g/mol

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ : ..... 561.88 g/mol

$\text{H}_3\text{PO}_4$ :..... 97.995 g/mol

### 3.3.2 Cálculos

La molaridad de la solución de Fe total se calcula mediante la siguiente fórmula (Norma CIAMEX-002):

$$10 \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2 \cdot C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}}$$

$$10 \cdot 0.01 \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2 \cdot C_{\text{Fe}} \cdot 25$$

$$C_{\text{Fe}} = 0.002 \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

en donde:

$C_{\text{Fe}}$ : Concentración molar del ion Fe total (moles/litro)

$V_{\text{KMnO}_4}$ : Volumen de solución 0.01 M de  $\text{KMnO}_4$  utilizada en la titulación ( $\text{cm}^3$ )

## ANEXO 4

### 4.1 Norma CIAMEX-004. Determinación de $\text{SO}_4^{2-}$ en solución.

#### 4.1.1 Reactivos

- Solución 0.1 M de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ )

#### 4.1.2 Materiales

- Papel filtro
- Una pipeta volumétrica de  $25 \text{ cm}^3$
- Gotero
- Matraz de  $100 \text{ cm}^3$
- Matraz Erlenmeyer de  $100 \text{ cm}^3$

#### 4.1.3 Método

- Se toma un volumen de pulpa, y se filtra.
- Se toman  $25 \text{ cm}^3$  de solución filtrada, y se añade  $25 \text{ cm}^3$  de solución 0.1 M de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ). La formación de un precipitado blanco es indicativo de la presencia de sulfatos.
- Se deja sedimentar el precipitado por espacio de 1 hora. Se agrega unas gotas de cloruro de bario para comprobar que todo el sulfato ha precipitado.
- Se filtra la suspensión, y se seca el precipitado en estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas.
- Se añade unas gotas de cloruro de bario al filtrado para comprobar que todo el sulfato ha sido precipitado. En caso de formarse el precipitado, se añade

más solución de BaCl<sub>2</sub>, para asegurar la precipitación completa del ion sulfato.

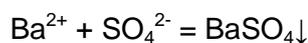
## 4.2 Preparación de soluciones

### 4.2.1 Solución 0.1 M de cloruro de bario

- Se pesan 2.0823 g de cloruro de bario (BaCl<sub>2</sub>), y se disuelven con agua destilada hasta completar 100 cm<sup>3</sup>.

## 4.3 Fundamentos de la valoración

Los sulfatos solubles precipitan en presencia de sales de bario, de acuerdo a la siguiente reacción química:



### 4.3.1 Pesos moleculares

BaCl<sub>2</sub>: ..... 208.23 g/mol

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ..... 98 g/mol

### 4.3.2 Cálculos

La concentración de sulfatos de la solución se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C_{\text{SO}_4} = (M_{\text{BaSO}_4} - M_{\text{Ba}}) / V_{\text{solución}}$$

en donde:

C<sub>SO<sub>4</sub></sub>: Concentración de SO<sub>4</sub> en la solución (mg/litro)

V<sub>solución</sub>: Volumen de solución (l)

M<sub>BaSO<sub>4</sub></sub>: Masa de BaSO<sub>4</sub> (mg)

M<sub>Ba</sub>: Masa de Ba (mg)

## ANEXO 5

### 5.1 Norma CIAMEX-005. Determinación volumétrica de $\text{Cu}^{2+}$ en solución

#### 5.1.1 Reactivos

- Solución 0.1 M de ioduro de potasio
- Solución 0.1 M de tiosulfato de sodio
- Solución de almidón

#### 5.1.2 Materiales

- Un gotero con solución de almidón
- Una bureta de 25  $\text{cm}^3$  de capacidad
- Un porta buretas
- Una pinza para buretas
- Un vaso de 50  $\text{cm}^3$  de capacidad
- Una pipeta volumétrica de 25  $\text{cm}^3$
- Papel filtro
- Pipeta
- Matraz de 100  $\text{cm}^3$
- Matraz Erlenmeyer de 100  $\text{cm}^3$

#### 5.1.3 Método

- Se toma un volumen de pulpa, y se filtra.

- Se toman 25 cm<sup>3</sup> de solución filtrada, y se agregan 25 cm<sup>3</sup> de solución 0.1 M de ioduro de potasio (KI). Se lleva a ebullición. Precipita el ioduro de cobre CuI<sub>(s)</sub>.
- Se filtra la solución, y se lava con 10 cm<sup>3</sup> de agua destilada.
- Se añade unas gotas de solución de KI, para comprobar que todo el Cu<sup>2+</sup> ha precipitado.
- Se titula el I<sub>3</sub> formado con solución 0.1 M de tiosulfato de sodio, utilizando 1 cm<sup>3</sup> de solución de almidón como indicador.

## 5.2 Preparación de soluciones

### 5.2.1 Solución 0.1 M de ioduro de potasio.

- Se pesan 1.6600g de ioduro de potasio (KI), y se disuelven con agua destilada hasta completar 100 cm<sup>3</sup>.

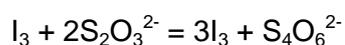
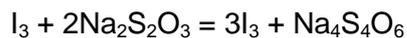
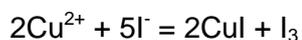
### 5.2.2 Solución 0.1 M de tiosulfato de sodio

- Se pesan 1.5809 g de tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y se disuelven con agua destilada hasta completar 100 cm<sup>3</sup>.

### 5.2.3 Solución de almidón

- Se hace una pasta de 1g de almidón soluble con una pequeña cantidad de agua y se agrega con agitación continuada 100ml de agua a ebullición, finalmente se hace hervir durante 1 min.
- En caso de no disponer de almidón soluble se macera 1g de almidón común con una cantidad pequeña de agua fría, y se agrega lentamente 100ml de agua a ebullición y se hierve durante 2min. Se enfría y se filtra.

### 5.3 Fundamentos de la valoración



#### 5.3.1 Pesos moleculares

$\text{CuSO}_4$  : ..... 154.99 g/mol

KI: ..... 166 g/mol

$\text{I}_3$ : ..... 380.7 g/mol

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : ..... 158.1 g/mol

#### 5.3.2 Cálculos

La molaridad de la solución de Cu se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C_{\text{I}_3} \cdot V_{\text{I}_3} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / 20000$$

$$C_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{CuSO}_4} = 3 \cdot C_{\text{I}_3} \cdot V_{\text{I}_3}$$

$$C_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{CuSO}_4} = 3 \cdot (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / 20000)$$

en donde:

$C_{\text{CuSO}_4}$ : Concentración molar de  $\text{KMnO}_4$  (moles/litro)

$V_{\text{CuSO}_4}$ : Volumen de solución filtrada (litros)

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ : Volumen de solución 0.01 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilizada en la titulación ( $\text{cm}^3$ )

## ANEXO 6

### 6.1 Norma CIAMEX-006. Determinación volumétrica de $Zn^{2+}$ en solución

#### 6.1.1 Reactivos

- Solución 0.1 M de ácido oxálico
- Ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado
- Solución 0.01 M de permanganato de potasio
- Solución de almidón

#### 6.1.2 Materiales

- Un gotero
- Una bureta de 25 cm<sup>3</sup> de capacidad
- Un porta buretas
- Una pinza para buretas
- Un vaso de 50 cm<sup>3</sup> de capacidad
- Una pipeta volumétrica de 25 cm<sup>3</sup>
- Papel filtro
- Pipeta
- Matraz de 100 cm<sup>3</sup>
- Matraz Erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>

#### 6.1.3 Método

- Se toma un volumen de pulpa, y se filtra.

- Se toman 25 cm<sup>3</sup> de solución filtrada, y se agregan 25 cm<sup>3</sup> de solución 0.1 M de ácido oxálico. Se lleva a ebullición. Precipita el oxalato de cinc.
- Se filtra la solución, y se lava con 10 cm<sup>3</sup> de agua destilada.
- Se añade 10 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, para regenerar el ácido oxálico.
- Se titula el ácido oxálico con solución de KMnO<sub>4</sub> 0.1 M.

## 6.2 Preparación de soluciones

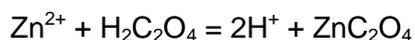
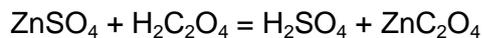
### 6.2.1 Solución 0.1 M de ácido oxálico

- Se pesan 9.000 g de ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y se aumenta agua destilada, hasta completar 1000 cm<sup>3</sup>.
- Se recoge la solución filtrada en un recipiente claro.

### 6.2.2 Solución 0.1 M de permanganato de potasio

- Se calienta 1200 cm<sup>3</sup> de agua destilada hasta ebullición.
- Se deja hervir el agua destilada por espacio de 10 minutos.
- Se deja enfriar el agua destilada en envase destapado, hasta que llegue a temperatura ambiente.
- Se pesan 15.803 g de permanganato de potasio, y se disuelven con el agua destilada previamente hervida, hasta completar 1000 cm<sup>3</sup>.
- Se filtra la solución utilizando lana de vidrio.
- Se recoge la solución filtrada en un recipiente oscuro que ha sido previamente lavado con mezcla sulfocrómica o con solución al 10% de ácido nítrico o ácido clorhídrico, y enjuagado repetidas veces con agua destilada.

### 6.3 Fundamentos de la valoración



#### 6.3.1 Pesos moleculares

$\text{ZnSO}_4$  : ..... 158.03 g/mol

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : ..... 90.00 g/mol

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : ..... 126.07 g/mol

#### 6.3.2 Cálculos

La molaridad de la solución de Zn se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ en exceso}} = V_{\text{KMnO}_4} / 4000$$

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ reacciona}} = 2.5 \times 10^{-3} - (C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ en exceso}})$$

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ reacciona}} = 2.5 \times 10^{-3} - (V_{\text{KMnO}_4} / 4000)$$

$$C_{\text{ZnSO}_4} \cdot V_{\text{ZnSO}_4} = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ reacciona}}$$

$$C_{\text{ZnSO}_4} \cdot V_{\text{ZnSO}_4} = 2.5 \times 10^{-3} - (V_{\text{KMnO}_4} / 4000)$$

en donde:

$C_{\text{ZnSO}_4}$ : Concentración molar de  $\text{ZnSO}_4$  (moles/litro)

$V_{\text{ZnSO}_4}$ : Volumen de solución filtrada (litros)

$V_{\text{KMnO}_4}$ : Volumen de solución 0.1 M de  $\text{KMnO}_4$  utilizada en la titulación ( $\text{cm}^3$ )

## ANEXO 7

### 7.1 Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua, TULAS (2002)

#### 7.1.1 Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/l	100
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Acidos o bases que pueden causar contaminación, sustancias explosivas o inflamables.		mg/l	Cero
Aluminio	Al	mg/l	5.0
Arsénico total	As	mg/l	0.1
Bario	Ba	mg/l	5.0
Cadmio	Cd	mg/l	0.02
Carbonatos	CO <sub>3</sub>	mg/l	0.1
Caudal máximo		l/s	1.5 veces el caudal promedio horario del sistema de alcantarillado.
Cianuro total	CN <sup>-</sup>	mg/l	1.0
Cobalto total	Co	mg/l	0.5
Cobre	Cu	mg/l	1.0
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo (ECC)	mg/l	0.1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0.5
Cromo Hexavalente	Cr <sup>+6</sup>	mg/l	0.5

Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0.2
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	D.B.O <sub>5</sub>	mg/l	250
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O	mg/l	500
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1.0
Fosforo Total	P	mg/l	15
Hierro Total	Fe	mg/l	25.0
Hidrocarburos Totales de Petroleo	TPH	mg/l	20
Manganeso total	Mn	mg/l	10.0
Materia flotante	Visible		Ausencia
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0.01
Níquel	Ni	mg/l	2.0
Nitrógeno Total	N	mg/l	40
Kjedahl			
Plata	Ag	mg/l	0.5
Plomo	Pb	mg/l	0.5
Potencial de hidrogeno	pH		5 - 9
Sólidos Sedimentables		mg/l	20
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	220
Sólidos totales		mg/l	1600
Selenio	Se	mg/l	0.5
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	mg/l	400
Sulfuros	S	mg/l	1.0
Temperatura	°C		< 40
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	2.0
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1.0
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1.0
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono	mg/l	1.0
Compuestos organoclorados (totales)	Concentración de organoclorados	mg/l	0.05

		totales		
Organofosforados y carbamatos (totales)		Concentración de organofosforados y carbamatos totales	mg/l	0.1
Vanadio		V	mg/l	5.0
Cinc		Zn	mg/l	10

### 7.1.2 Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0.3
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Aldehidos		mg/l	2.0
Aluminio	Al	mg/l	5.0
Arsénico total	As	mg/l	0.1
Bario	Ba	mg/l	2.0
Boro total	B	mg/l	2.0
Cadmio	Cd	mg/l	0.02
Cianuro total	CN <sup>-</sup>	mg/l	0.1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0.5
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo ECC	mg/l	0.1
Cloruros	Cl <sup>-</sup>	mg/l	1000
Cobre	Cu	mg/l	1.0
Cobalto	Co	mg/l	0.5
Coliformes Fecales	Nmp/100 ml		Remoción > al 99.9%
Color real	Color real	Unidades de color	Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0.2
Cromo hexavalente	Cr <sup>+6</sup>	mg/l	0.5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	D.B.O <sub>5</sub>	mg/l	100
Demanda Química de	D.Q.O	mg/l	250

Oxigeno			
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1.0
Estaño	Sn	mg/l	5.0
Fluoruros	F	mg/l	5.0
Fosforo Total	P	mg/l	1.0
Hierro Total	Fe	mg/l	10.0
Hidrocarburos Totales de Petroleo	TPH	mg/l	20.0
Manganeso total	Mn	mg/l	2.0
Materia flotante	Visible		Ausencia
Mercurio total	Hg	mg/l	0.005
Níquel	Ni	mg/l	2.0
Nitratos + Nitritos	Expresado como Nitrógeno	mg/l	10.0
Nitrógeno Total	N	mg/l	15
Kjedahl			
Organoclorados totales	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0.05
Organofosforados totales	Concentración de organofosforados totales	mg/l	0.1
Plata	Ag	mg/l	0.1
Plomo	Pb	mg/l	0.2
Potencial de hidrogeno	pH		5 - 9
Selenio	Se	mg/l	0.1
Sólidos Sedimentables		mg/l	1.0
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	100
Sólidos totales		mg/l	1600
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	mg/l	1000
Sulfitos	SO <sub>3</sub>	mg/l	2.0
Sulfuros	S	mg/l	0.5
Temperatura	°C		< 35
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0.5

Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1.0
Tricloroetileno		mg/l	1.0
Vanadio		mg/l	5.0
Cinc	Zn	mg/l	5.0

### 7.1.3 Límites de descarga a un cuerpo de agua marina

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0.3
Arsénico total	As	mg/l	0.5
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Aluminio	Al	mg/l	5.0
Bario	Ba	mg/l	5.0
Cadmio	Cd	mg/l	0.2
Cianuro total	CN <sup>-</sup>	mg/l	0.2
Cobre	Cu	mg/l	1.0
Cobalto	Co	mg/l	0.5
Coliformes Fecales	Nmp/100 ml		Remoción > al 99.9%
Color real	Color real	Unidades de color	Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos fenólicos	Fenol	mg/l	0.2
Cromo hexavalente	Cr <sup>+6</sup>	mg/l	0.5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	D.B.O <sub>5</sub>	mg/l	100
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O	mg/l	250
Fluoruros	F	mg/l	5.0
Fosforo Total	P	mg/l	10
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20.0
Materia flotante	Visible		Ausencia
Mercurio total	Hg	mg/l	0.01
Níquel	Ni	mg/l	2.0

Nitrógeno Total	N	mg/l	40
Kjedahl			
Organoclorados totales	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0.05
Organofosforados totales	Concentración de organofosforados totales	mg/l	0.1
Plata	Ag	mg/l	0.1
Plomo	Pb	mg/l	0.5
Potencial de hidrogeno	pH		5 - 9
Selenio	Se	mg/l	0.2
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	100
Sulfuros	S	mg/l	0.5
Temperatura	°C		< 35
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0.5
Carbamatos totales	Concentración de carbamatos totales	mg/l	0.25
Cinc	Zn	mg/l	10

## BIBLIOGRAFÍA

Alvarez M. A., 2008, La minería verde, El Salvador en relación al Mundo, Recuperado el 22 de Mayo de 2011, de ¿Cómo se procesan los minerales?: <http://www.miportal.edu.sv/sitios/operacionred2008/OR08012897/html/minerales.html>

Arauz L. F., 1998, Fitopatología, un enfoque agroecológico, Editorial de la Universidad de Costa Rica: San José, pp. 46-47.

Arguedas J. M., 2010, Congreso de concertación y tratativa social sobre la minería en Chumbivilcas, Centro Andino de Educacion y Promoción: Santo Tomás, pp. 2-3.

Babor A, J., & Ibarz A, J., 1977, Química general moderna, Editorial Epoca, S.A: México, pp. 502-508.

Ballester A., 1997, Principios de la biolixiviación bacteriana y aplicaciones, Memorias del curso teórico práctico de Biometalurgia, Escuela Politécnica Nacional, Instituto de Investigación Tecnológica: Quito, pp. 8-10.

Blanco M. I., 1980, Situación actual de las granjas ecológicas de ganado vacuno en Galicia, Comparación con los sistemas de explotación tradicional e intensivo, Editorial de la Universidad de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, pp. 30-35.

Bright C., Flavin C., Gardner G., Ma Donald M., et al., 2003, La situación del mundo, Editorial Icaria: Barcelona, pp. 213-220.

Brown T., LeMay E., & Bursten B., 1998, Química, La ciencia central, Editorial Prentice Hall: México, pp. 875-876.

Campos I., 2003, Saneamiento ambiental, Editorial Universidad Estatal a Distancia: San José de Costa Rica, pp. 100.

Castells X., 2000, Reciclaje de residuos industriales, Editorial Diaz de Santos S.A: Madrid, pp. 72.

Castillo F, Roldán M, Blasco R, et al., 2005, Biotecnología Ambiental, Editorial Tébar: Madrid, pp. 253-254.

Claude M., 1997, Una vez mas la miseria, ¿Es Chile un pais sustentable?, Ediciones LOM: Santiago de Chile, pp. 49.

Comisión chilena del cobre, (s/f), Listado de productos mineros no metálicos producidos y/o utilizados en Chile, Recuperado el 30 de Junio de 2010, de [www.cochilco.cl/productos/.../LISTA\\_PRODUCTOS\\_MIN\\_NO\\_MET.pdf](http://www.cochilco.cl/productos/.../LISTA_PRODUCTOS_MIN_NO_MET.pdf)

Constitución de la República del Ecuador, aprobada en el Referendo del 28 de Septiembre del 2008. Publicada en el Registro Oficial No. 449 del 20 de octubre del 2008.

Cornejo M., 2006, Polo de promoción minero ambiental en el contexto de la agenda local 21: Península de Santa Elena (Ecuador), CETEM/MCT/

CNPq / CYTED / UIA: Rio de Janeiro, pp. 16-19.

Coulson J., Richardson J., Backhurst J., & Harker J., 2003, Ingeniería Química, Operaciones básicas, Reverté: Sevilla, pp. 41-47.

De Lucas A., Villaseñor J., & Lobato J., 2004, Termotecnia básica para Ingenieros Químicos, Ediciones de la Universidad de Castilla- La Mancha: La Mancha, pp. 330-337.

Decreto Presidencial No 121, Artículo 11 publicado en el Registro oficial No. 508 del 16 de Enero del 2009.

Decreto presidencial No119, Artículo 26 publicado en el Registro Oficial No. 517 del 29 de Enero del 2009.

Díaz X., 1997, Biolixiviación y drenaje ácido, Memorias del curso teórico práctico de Biometalurgia, Escuela Politécnica Nacional, Instituto de Investigación Tecnológica: Quito, pp. 545 - 560.

Estudios mineros del Perú, 2009, Manual de minería, PROESMIN: Lima, pp.53-54.

Fu F., & Wang Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management, Vol. 92, pp. 407-418.

Flores O., 1993, Diseño de una planta para el procesamiento del mineral de Agua Caliente, Tesis de grado, Escuela Politécnica Nacional: Quito, pp.8-51.

García E., 1997, Cinética de tostación sulfatante de calcopirita, Memorias del curso teórico práctico de Biometalurgia, Escuela Politécnica Nacional, Instituto de Investigación Tecnológica: Quito, pp. 30-35.

Gardner G., 2003, La situación del mundo 2003 Informe del Worldwatch Institute sobre el progreso hacia una sociedad, Editorial Icaria: Barcelona, pp. 207-227.

Henry G. J., & Heinke G. W., 1999, Ingeniería Ambiental, Prentice Hall: México, pp. 112, 122-123.

Hopp V., 2005, Fundamentos de tecnología química, Editorial Reverté: Barcelona, pp. 410-413.

Instructivo para la presentación de Estudios Ambientales Mineros como Decreto N° 410 y publicado en el Registro Oficial N° 724. Del 13 de diciembre del 2002.

Ismael M., & Carvalho J., 2003, Iron recovery from sulphate leach liquors in cinc hydrometallurgy, Minerals engineering, pp. 31-39.

Kerr G., & Ruth P., 2009, Physics, IBId Press: Victoria, pp. 209-216.

Kramer F., 2003, Educación ambiental, Libros de la catarata: Madrid, pp. 160-165.

Kuhn M., 1981, Process and fundamental consideration of selected hydrometallurgical systems, Society of mining Engineers: New York.

Kumar V., Abbas A., Fausto N., & Mitchell R., 2008, Patología humana, Publicaciones Elsevier Saunders: Madrid, pp. 293-294.

Langová S., & Matýsek D., 2010, Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation, *Hydrometallurgy*, pp. 171–173.

Laskowaki J., 1973, *Fundamentos de fisico química de la mineralogía*, Universidad de la Concepción: Concepción, pp 175-180.

Lauwerys R., 1994, *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*, Editorial Masson S.A: París, pp. 218.

Laval Lab, 2005, *Generating creative solutions*, Recuperado el 11 de julio de 2010, de Tamiz vibratorio con microprocesador: [http://www.google.com.ec/imgres?imgurl=http://lavallab.kcentric.net/images/sieve-shaker-a3-pro.jpg&imgrefurl=http://www.lavallab.com/es/particle-size/microprocessor-sieve-shaker.htm&usg=\\_\\_kXau5eopp2GEXbzN4EnR5OSWUk4=&h=360&w=259&sz=14&hl=es&start=7&um=1&i](http://www.google.com.ec/imgres?imgurl=http://lavallab.kcentric.net/images/sieve-shaker-a3-pro.jpg&imgrefurl=http://www.lavallab.com/es/particle-size/microprocessor-sieve-shaker.htm&usg=__kXau5eopp2GEXbzN4EnR5OSWUk4=&h=360&w=259&sz=14&hl=es&start=7&um=1&i)

Lenntech, 2009, Cobre (Cu), Recuperado el 22 de Agosto de 2010, de Cobre: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>

Lenntech, 2009, Zinc (Zn) y agua, Recuperado el 22 de Agosto de 2010, de Zinc y agua: mecanismos de reacción, impacto ambiental y efectos en la salud: <http://www.lenntech.es/zinc-y-agua.htm>

Lenntech, 2009, Hierro (Fe), Recuperado el 22 de Agosto de 2010, de Cobre: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/fe.htm>

Lenntech, 2009, Plomo (Pb), Recuperado el 22 de Agosto de 2010, de Plomo:  
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm>

Leon C.,1985, Quimica analitica cualitativa, Escuela Politecnica Nacional: Quito, pp.  
61-62.

Ley de Aguas No. 224, Registro Oficial Suplemento 558-S del 28 de Octubre de  
1994. Decreto Ejecutivo No. 2224.

Ley de Gestión Ambiental, publicada en el Registro Oficial No. 245 del 30 de julio de  
1999. Decreto Ejecutivo 1215.

Ley de Minería. Decreto Presidencial No. 119 del 4 de Noviembre del 2009

Ley de Minería No. 126, publicada en el Registro oficial S695 del 31 de mayo de  
1991 y sus reformas. Decreto Ejecutivo No. 2831.

Ley de Minería, publicada en el Registro Oficial No. 517 del 29 de Enero del 2009.

Ley para la promoción de la inversión y la Participación Ciudadana "TROLE II",  
publicada en el Registro Oficial N° 144 del 18 de agosto de 2000.

Ley de Patrimonio Cultural, Codificación 27, publicada en el Registro Oficial 465 del  
19 de Noviembre del 2004.

Marín R., 2003, Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: tratamiento y  
control de calidad de agua, Ediciones Diaz de Santos. S.A: Madrid, pp. 169-173.

Marsden J., & House I., 1993, The chemistry of gold extraction, Ellis Horwood: New York, pp. 50-67.

Ministerio de Energía y Minas del Ecuador, 1999, Monitoreo ambiental de las áreas mineras en el Sur del Ecuador, UCP Prodeminca: Quito, pp. 127-130.

Ministerio de Energía y Minas del Ecuador, 2000, Plan maestro ambiental, Swedish Geological AB (SGAB): Quito, pp. 24-30.

Miranda D., Carranza C., & Fischer G., 2008, Calidad del agua de riego en la sabana de Bogotá, Gente Nueva Editorial: Bogotá, pp. 25.

Moreno C., & Chaparro E., 2009, Las leyes generales del ambiente y los códigos de la minería de los países andinos. Instructivo de gestión ambiental y minero ambiental, CEPAL Naciones Unidas: Santiago de Chile, pp. 29-38.

Morral F., Jimeno E., & Molera P., 1982, Metalurgia general, Editorial Reverté S.A: Barcelona, pp. 329.

Muñoz, G. (31 de Agosto de 2010). Criterios para la cianuración. (J. Zambrano, Entrevistador)

Normativa que regula las actividades mineras, y de su reglamento ambiental, Artículos 1,8 y 25 publicados en el Registro Oficial No 517 del 29 de enero del 2009.

Nurmi P., Özkaya B., Sasaki K., Kaksonen A. H., et al., 2009, Biooxidation and precipitation for iron and sulfate removal from heap bioleaching effluent streams, Hydrometallurgy, pp. 7-14.

Ozkaya B., Sahinkaya E., Nurmi P., Kaksonen, A., Puhakka J., 2007, Iron oxidation and precipitation in a simulated heap leaching solution in a *Leptospirillum ferriphilum* dominated biofilm reactor, *Hydrometallurgy*, pp. 67-74.

Parra, R. (Enero de 2010). Calidad de aire. Air pollutants . Quito, Pichincha, Ecuador.

Petrucci R., Harwood W., Herring J., 2003, *Química general*, Pearson Educación: Madrid, pp. 751-753.

Plan de Manejo Ambiental, Capítulo II, Artículos 72 y 95 del Decreto Presidencial No. 119 del 4 de Noviembre del 2009.

Polín R., & Ditmar M., 2006, *Pediatría, Secretos*, Editorial Elsevier: Madrid, pp, 184.

Programa ambiental regional para Centroamérica, 2004, Reporte nacional de manejo de residuos en Guatemala, Recuperado el 22 de Agosto de 2010, de Residuo: metales no ferrosos:

[www.ccad.ws/proarca/p\\_proarca/.../METALES\\_NO\\_FERROSOS\\_GUA.pdf](http://www.ccad.ws/proarca/p_proarca/.../METALES_NO_FERROSOS_GUA.pdf)

Reglamento Ambiental para las Actividades Mineras en la República del Ecuador con Registro Oficial N° 151. Del 12 de septiembre de 1997.

Reglamento ambiental para actividades mineras en el Ecuador. Capítulo I, Artículo 1 y 2 del Decreto Presidencial No 121 del 16 de Enero del 2009.

Reglamento Ambiental para Actividades Mineras en el Ecuador, Decreto Ejecutivo No. 121 del 4 de Noviembre del 2009.

Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, Título IV del Libro VI del TULAS, publicado en el Registro Oficial Edición Especial No.1. Del 31 de marzo del 2003.

Reglamento General de la Ley de Minería, publicado en el Registro Oficial N° 797. Del 24 de octubre de 1991.

Reglamento General de la Ley de Minería, Decreto No. 119 del 4 de Noviembre del 2009.

Reglamento General Sustitutivo del Reglamento General de la Ley de Minería publicado en el Registro Oficial N° 307. Del 17 de abril del 2001.

Reglamento de Seguridad Minera, publicado en el Registro Oficial N° 999. Del 30 de julio de 1994.

Rico M., Castañares R., & Ezequiel F., 2000, Daños a la salud por contaminación atmosférica, Universidad Autónoma de México: Toluca, pp. 92-93.

Rigola M., 1990, Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales, Boixareu Editores: Barcelona, pp. 71.

Robilliard P., 2005, Las industrias extractivas y la aplicación de regalías a los productos mineros, Publicaciones de las Naciones Unidas: Santiago de Chile, pp. 9-10.

Roldán Pineda C., 1999, Proceso combinado de biolixiviación- tioureación para recuperación de oro de minerales refractarios, Monografía, Escuela Politécnica Nacional: Quito, pp. 1-9.

Sánchez J., 1997, Minería y metalurgia en la edad moderna, Ediciones Akal S.A; Madrid, pp. 12-40.

Sánchez L., 1995, Drenaje de minas a cielo abierto, UNESCO: Sao Paulo, pp. 252-255.

Sans R., & Ribas J., 1989, Ingeniería Ambiental: Contaminación y tratamientos, Productiva: Barcelona, pp. 101-104.

Sapiña F., 2006, ¿Un futuro sostenible?: el cambio global visto por un científico preocupado, Universidad de Valencia: Valencia, pp. 103-104.

Schoijet M., 2008, Límites del crecimiento y cambio climático, Siglo xxi editores: México, pp. 104-106.

Sepúlveda V, T., Velasco T, J., & De la Rosa P, D., 2005, Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación, Instituto Nacional de Ecología: México, pp. 99-101.

Skoog, West, & Holler., 2001, Fundamentos de Química Analítica, Editorial Reverté: Barcelona, pp. 64.

Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, TULAS. Decreto Ejecutivo 3399 y 3516 del Registro oficial 725 del 13 y 16 de Diciembre del 2002.

Villas Boas R., & Sánchez M., 2006, Clean Technologies for the mining industry. CYTED: Rio de Janeiro, pp. 78-80.

Villas-Boas R., & Aranibar A.M, 2003, Pequeña minería y minería artesanal en Iberoamérica, Editores CETEM: Río de Janeiro, pp. 113-122.

Wild A., 1988, Condiciones del suelo y desarrollo de plantas según Russell, Mundi - Prensa: Madrid, pp. 98-99.

Wills, B. (1979). Mineral processing technology. Oxford: Pergamon press.

Wright J., 2003, Environmental Chemistry, Routledge: New York, pp. 198-224.

Yáñez N., & Molina R., 2008, La gran minería y los derechos indígenas en el norte de Chile, LOM Ediciones: Santiago de Chile, pp. 119-124.

Yarto M., 2002, Instituto Nacional de Ecología, Recuperado el Noviembre 25, 2011, de Los efectos de la contaminación: el caso de las sustancias tóxicas persistentes: <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/467/yarto.html>