



Universidad de Guayaquil

Facultad de Ingeniería Química
Maestría en Ingeniería Ambiental

T E S I S

Previo a la Obtención del Título de Magíster en
Ingeniería Ambiental

T E M A

CINÉTICA DE LA REACCIÓN QUÍMICA DEL OZONO Y LOS COMPLEJOS
CIANURADOS PRESENTES EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES
DE LAS EMPRESAS RECUPERADORAS DE ORO

A U T O R A

Ing. Ind. Jéssica Guevara Sáenz de Viteri

T U T O R

Ing. Civ. José Vásconez Gavilanes, M.Sc.

Guayaquil - Ecuador

2009

UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ACTA DE APROBACIÓN

TEMA

CINÉTICA DE LA REACCIÓN QUÍMICA DEL OZONO Y LOS COMPLEJOS
CIANURADOS PRESENTES EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES
DE LAS EMPRESAS RECUPERADORAS DE ORO

Tesis presentada por

Ing. Ind. Jéssica Guevara Sáenz de Viteri

Aprobada en su estilo y contenido por

Ing. Qco. José Quiroz
Decano de la Facultad Ingeniería Química

Ing. Qco. Carlos Muñoz
Director de la Maestría
Miembro del Tribunal de Tesis

Ing. Civ. José Vásquez, M.Sc.
Tutor de la Tesis

Ing. Mec. Eduardo Orcés, M.Sc.
Miembro del Tribunal de Tesis

**LA RESPONSABILIDAD DEL CONTENIDO
COMPLETO, PRESENTADO EN ESTA TESIS DE
GRADO, CORRESPONDE EXCLUSIVAMENTE A
LA AUTORA.**

Ing. Jéssica Guevara Sáenz de Viteri

DECLARACIÓN EXPRESA

Yo, **Jéssica Guevara Sáenz de Viteri**, declaro que el trabajo descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para algún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Universidad de Guayaquil puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y la normatividad institucional vigente.

Ing. Jéssica Guevara Sáenz de Viteri

AGRADECIMIENTO

Se deja constancia de agradecimiento a:

La Facultad de Ingeniería Química por prestar los laboratorios, su personal a través de la Dirección de la Maestría de Ingeniería Ambiental de la Universidad de Guayaquil, siendo Director el **Ing Carlos Muñoz Cajiao**, por la muy profesional atención a la revisión de esta tesis bajo excruciantes condiciones personales y la **Ing Sandra Ronquillo Castro** como Asistente Técnico Académico.

Al **M.Sc. José Vásconez** como Director de Tesis por su ayuda invaluable, así mismo al **M.Sc. Nelson Olaya** por su apoyo en la culminación de esta tesis.

Al **CICYT**, Centro de Investigación Científica y Tecnológica de la ESPOL, las empresas recuperadoras de oro **Sodirec, Minanca** e industrias mineras pequeñas en Zaruma y La empresa **INTRAMET**, por las facilidades prestadas en sus instalaciones.

Los miembros de la Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción de la Escuela Superior Politécnica del Litoral durante el Decanato del **Ing. Eduardo Rivadeneira Pazmiño**.

Los miembros de la Facultad de Filosofía, Letras y Ciencias de la Educación de la Universidad de Guayaquil, siendo el Decano el **Dr. Francisco Morán Márquez**.

A los Ingenieros **Washington Viteri Angulo, José Carlozama Pintado, Carmen Palacios Limones, Virgilio Ordóñez** , al **Dr. David Chóez Criollo** y la **Srta. Janeth Rambay Franco**.

A todas las **personas y amigos** que motivaron la culminación del presente trabajo.

Jéssica.

DEDICATORIA

A Dios
A mis Padres
A mis tías Yolanda y Fanny
A mi Familia

Al Ing. Mec. Alfredo Barriga Rivera, Ph.D.

Ing. Ignacio Wiesner Falconí
Ing. Eduardo Orcés Pareja, M.Sc.
Ing. Guillermo Pincay Romero, M.Sc.

Jéssica.

RESUMEN EJECUTIVO

El trabajo presente de tesis identificó, como problema principal, que durante el proceso de extracción de oro se emplea el cianuro de sodio; este método es utilizado por las empresas, grandes y pequeñas en nuestro país, debido a su alto rendimiento; sin embargo, involucra efectos ambientales negativos muy significativos, debido a la contaminación producida a los ríos de los sectores de Zaruma y Portovelo, donde se han reportado presencia de concentraciones del ion cianuro de 150 mg/l, sobrepasando el límite máximo permisible de 0,1 mg/l de descarga a un cuerpo receptor de agua dulce, estipulado en el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, tomo V, anexo I, tabla 12.

A partir del análisis de esta problemática, se plantearon las hipótesis que fueron investigadas durante el desarrollo de la presente tesis.

Hipótesis 1

Las concentraciones de los reactantes no influyen en las velocidades de reacción.

Hipótesis 2

La velocidad de la reacción ozono-cianuro varía en la medida en que se aumenta la temperatura.

Hipótesis 3

A mayor energía de activación, la reacción es más sensible a la temperatura y viceversa.

Hipótesis 4

El modelo de la reacción cinética, se ajusta a la ecuación de Arrhenius.

Para poder comprobar estas hipótesis, se enuncian el objetivo general y los específicos cuyos resultados se exponen en el trabajo de investigación de esta tesis.

OBJETIVO GENERAL

Determinar la cinética de la reacción química entre el ion cianuro (CN^-) y ozono (O_3) y comprobar el mecanismo propuesto de la reacción para la reducción del efecto del ion cianuro en los cuerpos receptores de agua de los relaves auríferos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar el orden de la reacción de oxidación del ion cianuro a diferentes temperaturas.
2. Desarrollar la ecuación de la velocidad para la reacción del cianuro con ozono a diferentes temperaturas.
3. Calcular el valor de las constantes de velocidad de la reacción.
4. Determinar los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia con la ecuación de Arrhenius.

En la investigación presente, se tomaron muestras aleatorias en los efluentes industriales de los sectores correspondientes a la zona alta de la provincia El Oro, en los cantones Portovelo, Zaruma, Piñas, y Pasaje, además de las zonas rurales como el Pache y 24 de Mayo, en tiempos y lugares diferentes, que contaminaban directamente brazos de los ríos de la zona, tal como es el caso del río Siete.

La propuesta consiste en plantear el método de oxidación del cianuro con ozono, como técnica de tratamiento avanzado para el control de la contaminación por los efluentes de las plantas de extracción de oro que utilizan el cianuro de sodio en sus procesos.

Se ejecutaron ensayos de oxidación a las muestras colectadas de efluentes de varias plantas de beneficio de oro ubicadas en los sectores mencionados.

En dichas muestras, se calcularon las concentraciones iniciales; posteriormente, fueron sometidas a la oxidación con el ozono a temperaturas determinadas, hasta llegar a un valor constante de cianuro en la muestra que se ensayaba; en el transcurso de la experimentación, se tomaba una muestra cada intervalo constante de tiempo e igual a 20 minutos.

Los datos anteriores fueron graficados (gráfico # 1: C vs t), para obtener la velocidad inicial de reacción en el punto C_{A_0} , que corresponde al valor de la velocidad de reacción $-r_{A_0}$ de dicha concentración y muestra. Posteriormente, se hace lineal la gráfica C vs t, en donde la pendiente de la recta corresponde al valor de k. El tiempo final de la reacción es el intercepto en la abcisa.

El tiempo final de reacción, se calculó con la siguiente ecuación:

$$t = C_{A_0} / k$$

t = tiempo

C_{A_0} = concentración del intercepto

k = pendiente

A continuación, se graficaron los valores iniciales de $\log(-r_{A_0})$ de cada muestra vs $\log(C_{A_0})$, para cada temperatura de ensayo (gráfico # 3); de esta gráfica, se determinó el orden de la reacción, que corresponde al valor de la pendiente.

Finalmente, de la gráfica $\log(k)$ vs $1/T$ (gráfico # 4), se obtiene la pendiente cuyo valor equivale a $-E/R$ y su intercepto = $\log A$; donde Fc es el factor de frecuencia.

T = temperatura, °C

E = energía de activación, J/mol

A = factor de frecuencia

R = constante universal, 8,314 J/(k.mol)

La teoría de Arrhenius permite conocer cómo varía la velocidad de reacción en función de la temperatura, conociendo F_C y E_a , donde la constante de velocidad, k , varía en forma logarítmica con la temperatura absoluta y energía de activación.

El valor de $-E/R$ es parte de la ecuación de Arrhenius, la misma que se obtiene a partir de la pendiente de los gráficos relacionadas a la energía de activación y sirve para determinar la influencia de la temperatura en el mecanismo de la reacción.

Se debe mencionar que los experimentos, se efectuaron bajo las condiciones siguientes:

- A temperaturas constantes (20, 27, 45 y 55 °C)
- A presión atmosférica.
- Con flujo constante de entrada de ozono
- Con concertaciones iniciales diferentes

El análisis cinético de la reacción con el ozono tiene el objetivo de determinar la cantidad de energía involucrada en la ruptura o formación de los enlaces de una molécula; y la transferencia de la masa y energía.

El trabajo concluye estableciendo que para todas las muestras, que la mayor cantidad del cianuro eliminado ocurre en los primeros veinte minutos, por lo que no es necesario mayor tiempo de reacción para obtener una gran diferencia en la reducción. El tiempo de aplicación del ozono está determinado entre los 20 y 30 minutos; con mayor agitación o difusión del gas ozono, se logrará reducir el cianuro en un porcentaje mayor al 50,0%.

A partir de los resultados experimentales, se establece que las mejores temperaturas para la reacción está en el rango entre los 20 y 27 °C, pudiendo afirmarse que a la temperatura ambiental, se logrará un buen resultado y mucho mejor a temperatura baja.

Los órdenes encontrados de las reacciones son de primer orden con respecto al cianuro cuando se trabajó en los diferentes rangos de temperaturas mayores de los 27 °C hasta los 55 °C y para temperatura de 20 °C el orden es de cero.

ÍNDICE GENERAL

Pág.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GENERALES

1.1	INTRODUCCIÓN	1
1.2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.3	JUSTIFICACIÓN	4
1.4	OBJETIVOS	4
1.4.1	OBJETIVO GENERAL	4
1.4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.5	ALCANCE	5
1.6	MARCO LEGAL	5
1.7	ÁREA DE INFLUENCIA	6

CAPÍTULO 2

CIANURO DE SODIO

2.1	GENERALIDADES DEL CIANURO DE SODIO	7
2.2	PROPIEDADES FÍSICA Y QUÍMICA DEL CIANURO DE SODIO	7
2.3	EFFECTOS PARA LA SALUD Y EL AMBIENTE	9
2.4	GENERACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LAS PLANTAS DE EXTRACCIÓN DE ORO	12
2.4.1	RECEPCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA (MATERIAL DE MINA Y RELAVES AURÍFEROS)	12
2.4.2	TRITURACIÓN/MOLIENDA	12
2.4.3	CIANURACIÓN	13
2.4.4	DESORCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO	13
2.5	CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS	14
2.6	MÉTODOS DE DEGRADACIÓN DEL CIANURO	14
2.6.1	OXIDACIÓN QUÍMICA DEL CIANURO CON OZONO	16

CAPÍTULO 3

EL OZONO

3.1	GENERALIDADES DEL OZONO	17
3.2	PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL OZONO	17
3.3	EFFECTOS PARA LA SALUD Y EL AMBIENTE	18
3.4	USOS DEL OZONO	20

CAPÍTULO 4

CINÉTICA DE REACCIÓN

4.1	CINÉTICA QUÍMICA	21
4.2	VELOCIDAD DE REACCIÓN	21
4.3	TIPOS DE REACCIONES	22
4.3.1	REACCIONES HETEROGÉNEAS	22
4.3.2	REACCIONES HOMOGÉNEAS	22
4.4	EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA ECUACIÓN CINÉTICA	24
4.4.1	REACCIONES SIMPLES Y MÚLTIPLES	24
4.4.2	REACCIONES ELEMENTALES Y NO ELEMENTALES	24
4.4.3	ORDEN DE LA REACCIÓN Y MOLECULARIDAD	25
4.5	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CINÉTICA	26
4.5.1	FACTOR DE FRECUENCIA Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	27
4.6	MECANISMO DE REACCIÓN	28
4.7	MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN DE LA VELOCIDAD Y EL MECANISMO DE LA REACCIÓN	30
4.8	DISEÑO DE REACTORES QUÍMICOS	33
4.8.1	GENERALIDADES DE LOS REACTORES	33

CAPÍTULO 5

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

5.1	POBLACIÓN Y MUESTRA	34
5.2	TÉCNICA EMPLEADA DE INVESTIGACIÓN EN LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CIANURO	35
5.2.1	EN EL LABORATORIO	35
5.2.2	PROCEDIMIENTO PARA LA APLICACIÓN DEL OZONO	36
5.2.3	DETERMINACIÓN DE CN^- TOTAL	36
5.3	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS	37
5.3.1	MATERIALES Y EQUIPOS	37
5.3.2	REACTIVOS PARA LA TITULACIÓN	38

CAPÍTULO 6

PROCESAMIENTO DE LOS DATOS

6.1	ANÁLISIS DE LOS DATOS	39
6.1.1	EXPLICACIÓN DE LOS CÁLCULOS	39
6.1.2	BALANCE DE MASA	41
6.1.3	BALANCE PARA UN EFLUENTE INDUSTRIAL TÍPICO EN EL SECTOR EL PACHE	44

CAPÍTULO 7

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

7.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	52
--------------------------------	----

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1 CONCLUSIONES	76
8.2 RECOMENDACIONES	78
GLOSARIO DE TÉRMINOS	80
NOMENCLATURA	83
BIBLIOGRAFÍA	84
ANEXOS	87
FOTOGRAFÍAS	88
HOJAS DE CÁLCULO EXCEL	92
MAPA GEOGRÁFICO	97

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1	
Criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.	10
Tabla 2.2	
Límites máximos permisibles de la concentración del cianuro libre presente para los usos diferentes del suelo posterior a la remediación.	11
Tabla 2.3	
Valores de los parámetros de la calidad del agua de los efluentes en las plantas de cianuración.	14
Tabla 2.4	
Métodos de degradación del cianuro.	15
Tabla 3.1	
Solubilidad del ozono en el agua y a una presión atmosférica a diferentes temperaturas.	18
Tabla 3.2	
Concentraciones del ozono en el aire.	20
Tabla 6.1	
Resultados de la experimentación de la reducción de cianuro de sodio con ozono.	46
Tabla 6.2	
Resumen de resultados finales de la cinética de reacción.	48
Tabla 6.3	
Resultados del balance de masa.	51

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1.1	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo Exponencial a temperatura 20 °C	60
Gráfico 1.2	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo Exponencial a temperatura 27 °C	61
Gráfico 1.3	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo Exponencial a temperatura 45 °C	62
Gráfico 1.4	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo Exponencial a temperatura 55 °C	63
Gráfico 2.1	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo lineal a temperatura 20 °C	64
Gráfico 2.2	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo lineal a temperatura 27 °C	65
Gráfico 2.3	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo lineal a temperatura 45 °C	66
Gráfico 2.4	
Concentración de cianuro de sodio vs tiempo lineal a temperatura 55 °C	67
Gráfico 3.1	
Log (-r _{A0}) vs Log (C _{A0}) (orden de reacción) a temperatura 20 °C	68

Gráfico 3.2

Log ($-r_{A0}$) vs Log (C_{A0}) (orden de reacción)
a temperatura 27 °C

69

Gráfico 3.3

Log ($-r_{A0}$) vs Log (C_{A0}) (orden de reacción)
a temperatura 45 °C

70

Gráfico 3.4

Log ($-r_{A0}$) vs Log (C_{A0}) (orden de reacción)
a temperatura 55 °C

71

Gráfico 4.1

Log (K) vs 1/T
Pendiente de la ecuación de Arrhenius muestra 01

72

Gráfico 4.2

Log (K) vs 1/T
Pendiente de la ecuación de Arrhenius muestra 02

73

Gráfico 4.3

Log (K) vs 1/T
Pendiente de la ecuación de Arrhenius muestra 03

74

Gráfico 4.4

Log (K) vs 1/T
Pendiente de la ecuación de Arrhenius muestra 04

75

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

	Pág.
Diagrama 4.1	
Factor de frecuencia y energía de activación	27
Diagrama 4.2	
Explicativo de los gráficos tipo 1 (concentración vs tiempo de la reacción).	31
Diagrama 4.3	
Explicativo para obtener la velocidad inicial de la reacción	31
Diagrama 4.4	
Explicativo de los gráficos tipo 2 (conversión lineal)	31
Diagrama 4.5	
Explicativo de los gráficos tipo 3 (log - log)	32
Diagrama 4.6	
Explicativo de los gráficos tipo 4 $\log(k)$ vs $1/T$	32

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 7.1 Elaboración: Con base al gráfico 1.1	60
Figura 7.2 Elaboración: Con base al gráfico 1.2	61
Figura 7.3 Elaboración: Con base al gráfico 1.3	62
Figura 7.4 Elaboración: Con base al gráfico 1.4	63
Figura 7.5 Elaboración: Con base al gráfico 2.1	64
Figura 7.6 Elaboración: Con base al gráfico 2.2	65
Figura 7.7 Elaboración: Con base al gráfico 2.3	66
Figura 7.8 Elaboración: Con base al gráfico 2.4	67
Figura 7.9 Elaboración: Con base al gráfico 3.1	68
Figura 7.10 Elaboración: Con base al gráfico 3.2	69
Figura 7.11 Elaboración: Con base al gráfico 3.3	70
Figura 7.12 Elaboración: Con base al gráfico 3.4	71
Figura 7.13 Elaboración: Con base al gráfico 4.1	72
Figura 7.14 Elaboración: Con base al gráfico 4.2	73
Figura 7.15 Elaboración: Con base al gráfico 4.3	74
Figura 7.16 Elaboración: Con base al gráfico 4.4	75

