

Los resultados experimentales revelaron que **el tratamiento de acción conjunta del método Singlete, complementado con la coagulación y floculación, fue el más efectivo para para obtener un efluente clarificado** con un contenido de cianuro que cumple con la normativa ambiental y sirve para recircular el agua y reutilizarla en los procesos de la planta metalúrgica.



Evaluación experimental del tratamiento de efluentes cianurados de una minera aurífera por el método de Taguchi

Experimental Evaluation of the Treatment of Cyanide Effluents from a Gold Mining Company by the Taguchi Method

RESUMEN

Las plantas metalúrgicas que procesan minerales auríferos emplean soluciones de cianuro para disolver el oro que estos contienen. Así, generan efluentes de relaves contaminados cuya disposición final ocasiona impactos ambientales severos a los ecosistemas acuáticos si estos no se tratan previamente.

La nocividad ambiental de estos efluentes depende directamente del tipo y de la concentración de los agentes químicos que acarrea, de los cuales el cianuro constituye el más representativo y perjudicial para el ambiente.

El objetivo de este estudio es determinar el efecto de las variables proporcionadas por el uso de varios tipos de reactivos químicos y su tiempo de reacción, empleados en cuatro métodos de tratamiento por oxidación avanzada, aplicados para obtener un efluente clarificado con un contenido de cianuro total que cumpla no solo la normativa ambiental, sino también para poder recircular el agua y reutilizarla en los procesos de la planta metalúrgica.

El diseño experimental aplicado en esta investigación se realiza con el enfoque de Taguchi usando una matriz ortogonal $L_{16}(4^3)$ y un análisis de varianza (Anova) para identificar el efecto de los parámetros sobre las variables de respuesta. Los resultados experimentales revelaron que el tratamiento de acción conjunta del peróxido de hidrógeno al 70 % y del hipoclorito de sodio al 10 % (método Singlete), complementado con la coagulación y floculación, fue el más efectivo para lograr el objetivo propuesto. El resto de los tratamientos evaluados fue relativamente menos efectivos.

ABSTRACT

Metallurgical plants processing gold minerals use cyanide solutions to dissolve gold contained in these minerals, generating effluents from contaminated tailings whose final disposal causes severe environmental impacts to aquatic ecosystems if they are not previously treated.

The environmental harmfulness of these tailings effluents depends directly on the type and concentration of the chemical agents they carry, of which cyanide is the most representative and harmful to the environment.

The objective of this study is to determine the effect of the variables provided by the use of various types of chemical reagents and their reaction time, used in four methods of treatment by advanced oxidation, applied to obtain a clarified effluent with a total cyanide content that complies not only with the environmental regulations but also to be able to recirculate the water and reuse it in the processes of the metallurgical plant.

The experimental design applied here is done with the Taguchi approach using an orthogonal matrix $L_{16}(4^3)$ and analysis of variance (ANOVA) to identify the effect of the parameters on the response variables. The experimental results revealed that the joint action treatment of 70 % hydrogen peroxide and 10 % sodium hypochlorite (Singlet method), supplemented with coagulation and flocculation was the most effective to achieve the proposed objective. The rest of the treatments were relatively less effective to achieve it.



Palabras clave

Diseño de experimentos, método de Taguchi, relación señal / ruido (S/N), Anova, límites máximos permisibles, oxidación avanzada.

Key words

Design of experiments, Taguchi method, signal-to-noise ratio (S/N), Anova, maximum permissible limits, advanced oxidation.

INTRODUCCIÓN

Las empresas mineras auríferas que actualmente operan en nuestro país realizan labores de explotación, tanto a tajo abierto como de socavón. Así, generan relaves mineros como pasivos ambientales, tanto lodos como clarificados.

La presente investigación está enmarcada en el tratamiento del agua clarificada obtenida en el sedimentador que recibe el lodo en la etapa previa del circuito de decantación en contracorriente (CCD). Para ello, deberá tener una concentración de cianuro total menor de 1,0 mg/L, según el límite máximo permisible (LMP) estipulado en el anexo 1 del DS 010-2010-MINAM (ver tabla 1).

Tabla 1
Ley n.º 28611, Ley General del Ambiente

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para el promedio anual
pH		6 - 9	6 - 9
Sólidos totales en suspensión	mg/L	50	25
Aceites y grasas	mg/L	20	16
Cianuro total	mg/L	1	0.8
Arsénico total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio total	mg/L	0,05	0,04
Cromo hexavalente(*)	mg/L	0,1	0,08
Cobre total	mg/L	0,5	0,4
Hierro (disuelto)	mg/L	2	1,6
Plomo total	mg/L	0,2	0,16
Mercurio total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc total	mg/L	1,5	1,2

Anexo 1, DS 010-2010-MINAM. Límites máximos permisibles para descargas de efluentes de actividades minero-metalúrgicos. Ley n.º 28611 (21 de agosto de 2010).

Fuente: [4]

Los objetivos de la presente investigación son los siguientes:

- Aplicar el diseño de experimentos (DOE) a los datos obtenidos siguiendo el método de Taguchi para planificar y evaluar el estudio experimental del tratamiento del agua clarificada, y determinar cuál es el óptimo.
- Obtener una solución clarificada con una concentración de cianuro total menor de 1,0 mg/L para recircularla y cumplir con el DS 010-2010-MINAM.
- Encontrar el tratamiento de oxidación avanzada más viable, técnica y económicamente, para el agua clarificada, *overflow* de la separación sólido-líquido del relave de pulpa proveniente de la última etapa de la decantación contracorriente.

de usar por otros profesionales [7] El enfoque de Taguchi para el diseño de experimentos es fácil de adoptar y aplicar por usuarios con un conocimiento no especializado de estadística; de ahí que ha ganado una gran popularidad en la comunidad científica y de ingeniería. Consiste en identificar la función objetivo que se debe optimizar, así como los factores de control y sus niveles. Para realizar el experimento, se selecciona un arreglo matricial.

2. Términos empleados en el diseño de experimentos (DOE)

- **Respuesta DOE.** Es el resultado medible, el cual estamos interesados en mejorar.
- **Factores DOE.** Son todas las variables analizadas en el DOE.
- **Niveles DOE.** Son los valores concretos que utilizaremos por cada factor.

Así, un análisis factorial de 4³ significa 3 factores de proceso y 4 niveles para cada uno, lo cual implicaría realizar 64 pruebas. Sin embargo, según el arreglo ortogonal de Taguchi, que se muestra en la tabla 2, se debe ejecutar solo 16 pruebas experimentales (L₁₆).

FUNDAMENTOS

1. El método de Taguchi

Los métodos de diseño experimental se desarrollaron en los primeros años del siglo xx y han sido ampliamente estudiados por los estadistas desde entonces, pero no fueron fáciles

Tabla 2
Extracto de la Tabla de selección de arreglos ortogonales de Taguchi

Numbers of Parameters (P)	Numbers of Levels		
	2	3	4
2	L4	L9	L16
3	L4	L9	L16
4	L8	L9	L16
5	L8	L18	L16
6	L8	L18	L32
7	L8	L18	L32
8	L12	L18	L32

Fuente: [8]

Taguchi especificó tres situaciones estándar de características de calidad [7]:

- «Cuanto más grande, mejor» (por ejemplo, fuerza y rendimiento).
- «Cuanto más pequeño, mejor» (por ejemplo, contaminación).
- «Nominal es lo mejor» (por ejemplo, dimensión).

El diseño del experimento (DOE) requiere una planificación, que consiste en seleccionar los factores a estudiar, seleccionar el diseño experimental, establecer los niveles para cada factor, y analizar y examinar el resultado, donde se determina la significación de los parámetros mediante un análisis de varianza (Anova) [3].

Taguchi ha utilizado la relación señal/ruido (S/N) como la característica de calidad elegida. La relación S/N se utiliza como valor medible en lugar de la desviación estándar debido a que, a medida que disminuye la media, también disminuye la desviación estándar.

3. Tratamiento de agua del efluente

El cianuro es un anión monovalente diatómico que se encuentra libre o anexado a metales formando complejos. Por ello, se pueden distinguir tres tipos principales:

- **Cianuro libre.** Es el cianuro en forma de anión monovalente CN^{1-} o ácido cianhídrico acuoso (HCN).
- **Cianuro WAD (weak acid dissociable).** Son complejos formados por metales de transición y cianuro relativamente disociables (incluyen Cd, Cu, Ni y Zn).
- **Cianuro SAD (strong acid dissociable).** Son cianuros que forman complejos fuertes con metales de transición disociables con ácido fuerte o de complejos estables (con metales como Fe, Co, Ag y Au), es decir, son disociables bajo acidez extremas (pH muy bajos) debido a la estabilidad de dichos complejos.

En la figura 1, se puede apreciar que, en el uso del cianuro en solución, se debe mantener el pH por encima de 9 para evitar la

formación del cianuro de hidrógeno (HCN). Este, al liberarse como gas, es muy peligroso, ya que es tóxico. En la misma gráfica, se nota que la oxidación del cianuro lo transforma en cianato. Esto nos indica que los tratamientos de oxidación avanzada del cianuro, primero, se deben aplicar a pH básicos por encima de 9. Además, se requiere oxidación para transformarlo en cianato, que es una especie más estable y menos peligrosa; más aún, porque se hidroliza y se convierte en amonio y carbonato [1].

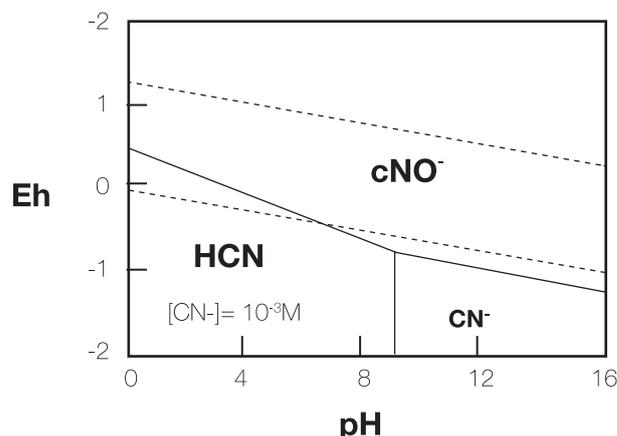


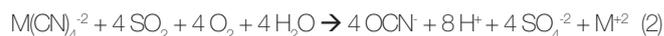
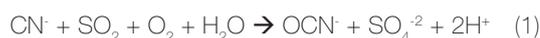
Figura 1. Diagrama de Pourbaix del cianuro.
Fuente: [2]

A continuación, presentaremos los métodos de oxidación más importantes para la remoción de cianuro en efluentes y pulpas, con el propósito de que, más adelante, se entiendan la metodología de investigación aplicada y la discusión de los resultados obtenidos:

3.1. Método INCO de oxidación

El proceso INCO (SO_2 con aire) para oxidación de cianuro fue introducido en 1994 después de que la empresa INCO (International Nickel Company) obtuvo la patente canadiense original. Este método se expandió rápidamente debido a que se adaptaba a diversos escenarios de pH, la concentración de cianuro, la dosificación de SO_2 , la concentración de los metales cobre y hierro en solución y otros aniones como SCN^- y $S_2O_3^{2-}$, la viscosidad y la transferencia de oxígeno [6].

El cianuro libre y el cianuro WAD se oxidan a cianatos en presencia de dióxido de azufre y el aire utilizando como catalizador cobre soluble, de acuerdo con las siguientes reacciones:



En donde M es un metal; por ejemplo, Cu, Ni o Zn.

El inconveniente radica en la complejidad de la generación, del almacenamiento, de la manipulación y de la agresividad química del SO_2 gaseoso que impacta en la salud de los trabajadores y en el medioambiente en general. Por ello, se prefiere utilizar una sustancia (preferentemente una sal) que pueda formar SO_2 cuando esté disuelta en el agua. Estas sales pueden ser sulfito (por ejemplo: Na_2SO_3), bisulfitos (por ejemplo: $NaHSO_3$) y metabisulfitos (por ejemplo: $Na_2S_2O_5$).



El SO₂ generado reacciona con el cianuro y el oxígeno, según lo indicado en las ecuaciones 1 y 2. La temperatura en el rango entre 5 °C y 60 °C no muestra cambios significativos en la cinética química. Además, de acuerdo con la estequiometría, cada gramo de cianuro WAD requiere 2,46 g de SO₂ para oxidarse. Sin embargo, en la práctica, el uso real fluctúa entre 3 y 5 g, siempre que no haya otros contaminantes como los metales pesados y tiocianatos. Para ello, se deben realizar las pruebas experimentales correspondientes.

3.2. Oxidación avanzada con el método de oxígeno singlete (O°)

La formación de este radical oxígeno singlete se genera por la reacción de hipoclorito ClO⁻ (generalmente de calcio o sodio) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Lo interesante de este método es que, a diferencia de otros tratamientos de oxidación, no dejará cloro residual que pueda formar cloraminas o trihalometanos. Estos son subproductos contaminantes del uso del cloro o hipoclorito, ya que la dosificación de peróxido de hidrógeno es superior a la de ion hipoclorito. Por ello, el único residual que se producirá será de ion cloruro, el cual es inactivo. La ecuación de la formación del radical oxígeno singlete es la siguiente:



Es uno de los métodos de oxidación avanzada más moderno. Se caracteriza porque, a diferencia de los otros métodos, el oxidante formado en el mecanismo no es el radical hidroxilo OH*, sino que el agente oxidante por excelencia es el radical singlete, que es un radical de oxígeno en forma de O°.

Al comparar su solubilidad en agua, así como su fuerza oxidante expresada como potencial estándar de reducción, se puede deducir su gran aplicabilidad en la oxidación de cianuro (ver tabla 3).

Tabla 3
Cuadro comparativo de la capacidad oxidante y de disolverse en agua

Oxidantes	Potencial de reducción (E°) en voltios	Solubilidad en agua, comparando con la del O ₂
Peróxido de hidrógeno	1,87 mv	> 1 000 000
Oxígeno	1,20 mv	10
Cloro	1,50 mv	10
Ozono	2,20 mv	10 000
Singlete Oxygen	2,90 mv	> 1 000 000

Fuente: Elaboración propia.

METODOLOGÍA

Desarrollo y evaluación experimental de los datos

En el contexto de las etapas y las condiciones mencionadas de la planta, podemos decir que el experimento pasó por las siguientes fases:

A) Diseño del experimento

Para evaluar los factores que afectan el proceso, se utilizó la metodología de diseño experimental según el enfoque de Taguchi, con el diseño de matriz ortogonal. Se empleó la matriz ortogonal L₁₆ (4³), que requiere tres factores de proceso y cuatro niveles, la cual se presenta en la tabla 4.

Tabla 4
Dosificación por método y tiempo de reacción aplicado en la detoxificación del agua clarificada del decantador

Niveles	Factores		
	Peróxido mL/L	Catalizador (mL/L)	Tiempo (min)
1	3,13	0	0
2	3	CuSO ₄ .5H ₂ O	5
3	0,9	NaClO	10
4	3,35	FeSO ₄ .7H ₂ O	15

Fuente: Elaboración propia.

Los parámetros o factores de proceso seleccionados para este experimento fueron la dosificación del peróxido H₂O₂, del catalizador CuSO₄.5H₂O, del hipoclorito de sodio NaClO y del catalizador FeSO₄.7H₂O, indicada por las columnas respectivas en la tabla de matriz ortogonal. El experimento consta de 16 pruebas (cada fila en la matriz ortogonal L₁₆), y las columnas se asignaron con los parámetros. El resultado experimental a estudiar es el rendimiento de las muestras de prueba y las observaciones se transforman en una relación señal/ruido (S/N). Se calcula como la transformación logarítmica de la función de pérdida, tal como se muestra a continuación:

$$S/N = -10 \log (1/n \sum (Y_i^2)) \quad (5)$$

Donde n es el número de observaciones y Y_i es el valor medido del rendimiento. Se sugiere que las características de calidad se optimicen cuando la respuesta S/N sea «cuanto más pequeño, mejor».

B) Caracterización del efluente

Para ello, se reproducen las pruebas a escala de laboratorio con muestras de pulpa proveniente del CCD de una planta minera aurífera, con énfasis en el overflow obtenido en el clarificador, que es caracterizado. En promedio, reporta un contenido de cianuro total de 98 mg/L.

C) Aplicación de cuatro métodos de oxidación avanzada

Se emplea en múltiples ensayos a escala de laboratorio (batch), con los que se determina la óptima dosificación de químicos para lograr que el cianuro total llegue por debajo de 1 mg/L. Los métodos aplicados se designan con las letras A, B, C y D de la siguiente manera:

- **Método A.** Oxidación avanzada solo con peróxido de hidrógeno al 70 %, complementado con coagulación y floculación.
- **Método B.** Oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno al 70 % y sulfato cúprico al 5 % como catalizador, complementado con la coagulación y floculación.
- **Método C.** Oxidación avanzada por el método singlete, es decir, con peróxido de hidrógeno al 70 % e hipoclorito al 10%, complementado con la coagulación y floculación.
- **Método D.** Oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno al 70 % y sulfato ferroso al 5 % como catalizador, complementado con la coagulación y floculación.



Figura 4. Lodos generados en el proceso.
Fuente: Elaboración propia.

Las dosis de los reactivos químicos usados aparecen en la tabla 4. Se mantiene constante la dosificación del coagulante y floculante preparados al 10 % y 0,10 %, respectivamente, propios del proceso de decantación de la planta.



Figura 2. Resultado de la oxidación avanzada.
Fuente: Elaboración propia.

RESULTADOS

Los valores experimentales de rendimiento y los valores calculados de la relación S/N para una respuesta dada para los 16 conjuntos de experimentos se muestran en la tabla 5, con uso del MINITAB 18®.

Tabla 5
Matriz ortogonal L16 con las 16 pruebas y las relaciones S/N (REL SR1) respectivas

Peróxido	Catalizador	Tiempo	Resultado	REL SR1
0,90	0	0	98,0	-39,8245
0,90	CuSO ₄	5	13,1	-22,3454
0,90	NaClO	10	5,2	-14,3201
0,90	FeSO ₄	15	2,0	-6,0206
3,00	0	5	23,6	-27,4582
3,00	CuSO ₄	0	98,0	-39,8245
3,00	NaClO	15	0,5	6,0206
3,00	FeSO ₄	10	11,8	-21,4376
3,13	0	10	2,6	-8,2995
3,13	CuSO ₄	15	0,1	20,0000
3,13	NaClO	0	98,0	-39,8245
3,13	FeSO ₄	5	44,5	-32,9672
3,35	0	15	0,3	10,4576
3,35	CuSO ₄	10	1,6	-4,0824
3,35	NaClO	5	28,8	-29,1878
3,35	FeSO ₄	0	98,0	-39,8245

Fuente: Elaboración propia.



Figura 3. Resultado de la coagulación – floculación.
Fuente: Elaboración propia.

El experimento 7 dio el mayor rendimiento y tuvo la mayor relación S/N. La relación entre el rendimiento del hipoclorito de sodio y la relación S/N observada en otros experimentos muestran una tendencia similar.

Análisis de la variación para el rendimiento

El resultado del análisis de varianza (Anova) con el MINITAB 18® sobre la producción de rendimiento se muestra en la tabla 6. Este análisis se lleva a cabo a un nivel de significación del 5 %, que equivale a un nivel de confianza del 95 %. Aquí se muestra que tanto el uso del hipoclorito de sodio como reactivo y el tiempo de agitación son los parámetros más importantes del proceso que influyen en el rendimiento.

Tabla 6
Anova de las relaciones S/N

Análisis de varianza de relaciones SN						
Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Peróxido	3	38,0	38,0	12,67	0,48	0,706
Catalizador	3	384,1	384,1	128,02	4,89	0,047
Tiempo	3	17583,8	17583,8	5861,25	223,92	0,000
Error residual	6	157,1	157,1	26,18		
Total	15	18162,9				

Fuente: Elaboración propia.

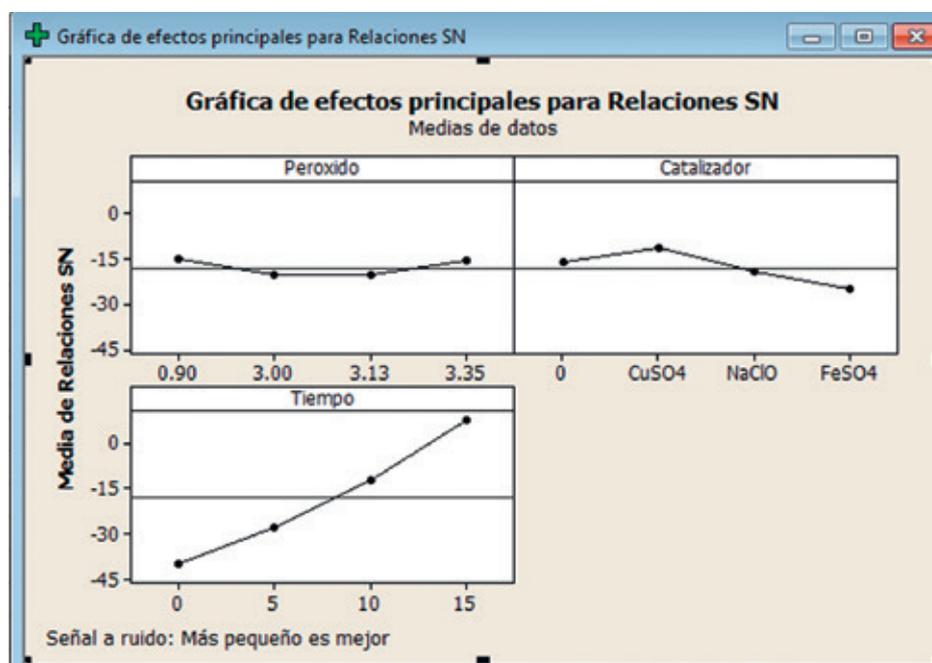


Figura 5. Efectos principales para las relaciones S/N.
Fuente: Elaboración propia.

CONCLUSIONES

Se empleó el método de Taguchi, que utilizó un conjunto de matrices ortogonales para realizar 16 experimentos, un número menor que los 64 que usa el diseño factorial ($4^3 = 64$) para los ensayos experimentales aplicados al tratamiento del agua clarificada obtenida en el sedimentador de la planta. Además, se realizó una prueba Anova para analizar sistemáticamente la importancia relativa de cada parámetro experimental en el logro del objetivo de bajar el contenido de cianuro total a menos del 1 mg/L.

De los resultados del estudio, con el enfoque de Taguchi «Cuanto más pequeño, es mejor», se extraen las siguientes conclusiones:

- Según el método de Taguchi, los parámetros de influencia se encuentran en el orden de 0,9 mL/L del peróxido H_2O_2 y 0,16 mL/L del hipoclorito de sodio NaClO, y con un tiempo de agitación de 15 minutos, lo que produce un rendimiento máximo.
- De manera similar, los resultados de la prueba Anova muestran que el tiempo de agitación y el hipoclorito de sodio NaClO tienen la mayor influencia estadística en el rendimiento en un 96,8 % y 2,11 %, respectivamente.
- El valor P, en la prueba de Anova para el hipoclorito, y del tiempo de agitación dan como resultado valores menores de 0,05, con lo que se confirma su influencia en el rendimiento del proceso.

REFERENCIAS

- [1]** Díaz, D., y Condori, I. (2010). *Proceso de detoxificación de soluciones cianuradas usando el método INCO en efluentes mineros* (Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería). Recuperado de <http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/1020>
- [2]** Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia. Fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago de Chile: Concejo Minero de Chile.
- [3]** Hafeez, K., Rowland, H., Kanji, G., e Iqbal, S. (2002). Design optimization using ANOVA. *Journal of Applied Statistics*. 29(6), 895-906.
- [4]** Ley n° 28611-Ley General del Ambiente Diario, Recuperado de <http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/06/ley-general-del-ambiente.pdf>
- [5]** Logsdon, M., Hagelstein, K., y Mudder, T. (2001). *Manejo del cianuro en la extracción del oro*. Ottawa: Consejo Internacional de Metales y Medioambiente.
- [6]** Padilla, F., Vargas, C., y Colpas, F. (2000). Degradación de cianuro en aguas residuales provenientes de la actividad minera del municipio de San Martín de Loba empleando métodos de oxidación química. Recuperado de <http://blade1.uniquindio.edu.co/uniquindio/eventos/siquia/siquia2005pap3.pdf>
- [7]** Phadke, M. (1989). *Quality Engineering Using Robust Design*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- [8]** Roy, R. (2001). *Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*. John Wiley & Sons Inc.: New York.

ACERCA DE LOS AUTORES

Enrique Cáceres Aguinaga

Ingeniero metalúrgico por la Universidad de Lima, con maestría en Ciencias Ambientales por la Universidad Nacional Agraria La Molina-UNALM, especializado en Gestión de la Calidad Total con beca de AOTS en Tokio (Japón). Tiene amplia experiencia en el sector industrial y metalúrgico. Ha sido docente en la Universidad de Lima, y es docente-consultor en el Departamento de Minería y Procesos Químico-Metalúrgicos de Tecsup y docente del diplomado en Sistemas Integrados de Gestión en la UNMSM. Ha sido consultor de gestión de riesgos de desastres para Welthungerhilfe - Comisión Europea a través de la ONG Kallpa.

 ecaceres@tecsup.edu.pe

Huguez Enrique Ames Ramírez

Ingeniero químico egresado de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, perteneciente al Colegio de Ingenieros del Perú, y magíster en Educación por la Universidad de Piura. Tiene experiencia en la industria química y metalúrgica, sobre todo, ha ejercido su actividad profesional en diversas empresas dedicadas al tratamiento de aguas. Ha sido docente en la Universidad Nacional Agraria La Molina, la Universidad Nacional Continental de Huancayo, entre otras; así como autor de diversos textos y compendios de cursos universitarios. Ha sido consultor del Ministerio de Educación en currículo, evaluación y materiales de enseñanza. Actualmente, es coordinador de la carrera de Procesos Químicos y Metalúrgicos en Tecsup Lima. Asimismo, trabaja como consultor técnico en una reconocida empresa dedicada al tratamiento de aguas y de efluentes industriales.

 hames@tecsup.edu.pe

Recibido: 30-05-19 Revisado: 20-06-19 Aceptado: 09-07-19



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional.