



REPUBLICA DE COLOMBIA
Ministerio de Minas y Energía



MINERALECOS S.A.



**SEMINARIO
MINERO - AMBIENTAL
TECNICO - CIENTIFICO**
Bucaramanga, 2, 3 y 4 de Julio de 1996



MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA
VICEMINISTERIO DE MINAS
MEMORIAS DEL SEMINARIO



GOBERNACION DE SANTANDER

SECRETARIA DE AGUAS Y MEDIO AMBIENTE

La Gobernación de Santander invierte en el cambio a prácticas y tecnologías mineras limpias que no deterioran el ambiente.

Ministerio de Minas y Energía
BIBLIOTECA



PROYECTO DE DESCONTAMINACION DEL RIO SURATA

CONVENIO INTERADMINISTRATIVO 1995 - 1997

Objetivo general del Convenio es realizar actividades conjuntas para reducir la contaminación de las aguas del río Suratá, producida por la pequeña minería de los municipios de Vetás y Tornavia, hasta los niveles permitidos por la legislación sanitaria.



Compañía del Acueducto
Metropolitano de Bucaramanga E. S. P.



CDMB
Corporación Autónoma Regional para la
Defensa de la Meseta de Bucaramanga



Secretaría de Aguas y Medio Ambiente
GOBERNACION DE SANTANDER



MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA
División Regional de Minas Bucaramanga

CONFERENCISTAS

Madame ROULPH, Colette. Doctora en Química. Profesora e Investigadora en Metrología del Medio Ambiente de la Escuela de Minas de Alés (Francia).

Monsieur ROUSSY, Jean. Doctor Investigador en Ingeniería del medio ambiente industrial de la Escuela de minas de aLés (Francia).

Monsieur DEGORCE - DUMAS, Jean-Régis. Doctor en Biología. Profesor investigador en Ingeniería ambiental de la Escuela de Minas de Alés (Francia).

Monsieur VERRAES, Gérard. Doctor en Geología y Doctor de Estado. Responsable del Centro de Estudios Superiores para la Seguridad y Medio Ambiente Mineros.

SEMINARIO MINERO - AMBIENTAL, TECNICO - CIENTIFICO

ORGANIZADORES

**MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA
VICEMINISTERIO DE MINAS**

MINERALES DE COLOMBIA S.A. "MINERALCO" S.A.

ESCUELA DE MINAS DE ALES (FRANCIA)

COMITE EJECUTIVO

**Doctor LUIS ARMANDO GALVIS VALLES, Viceministro de Minas -
Ministerio de Minas y Energía**

**Doctor ANTONIO JOSE SANCHEZ MURILLO, Gerente de Minerales de
Colombia S.A. "MINERALCO" S.A.**

COORDINADOR

**Ing. PAULINO AVILA COY, Subdirección de Evaluación y Proyectos -
Ministerio de Minas y Energía**

INTERVENTORES

**Ing. PLINIO ENRIQUE BUSTAMANTE ORTEGA, Subdirector de Evaluación
de Proyectos - Ministerio de Minas y Energía**

**Ing. JORGE BARRERA Z., Subgerencia Técnica - Minerales de Colombia S.A.
"MINERALCO" S.A.**

COLABORADORES

MINEROS DE ANTIOQUIA

INGEOMINAS

EREESA. EL ROBLE . EXPLORACION Y EXPLOTACION S.A.

REX METAL S.A.

HOTEL BUCARICA

SENA - REGIONAL DE BOYACA

SECRETARIA DE AGUAS Y MEDIO AMBIENTE DE LA GOBERNACION DE SANTANDER

CONVENIO INTERADMINISTRATIVO PARA LA DESCONTAMINACION DEL RIO SURATA INTEGRADO POR: DIVISION REGIONAL DE MINAS DE BUCARAMANGA, COMPAÑIA DEL ACUEDUCTO METROPOLITANO DE BUCARAMANGA, CORPORACION AUTONOMA REGIONAL PARA LA DEFENSA DE LA MESETA DE BUCARAMANGA Y SECRETARIA DE AGUAS Y MEDIO AMBIENTE DE LA GOBERNACION DE SANTANDER

CEMENTOS HERCULES

COCACOLA

POPULARES S.A. CON LOS PRODUCTOS DE LA INDUSTRIA LICORERA DE CALDAS

INTRODUCCION

Históricamente la explotación de metales preciosos ha sido una actividad económica de gran importancia dentro del desarrollo nacional. Desde hace varios años el Ministerio de Minas y Energía adelanta programas de capacitación y educación en métodos de explotación y beneficio y en recuperación y descontaminación de las zonas intervenidas por la minería, buscando el mejoramiento de la calidad de vida y la rehabilitación del medio ambiental, con el apoyo de las Entidades regionales.

Continuando con la capacitación y la búsqueda de soluciones a los problemas de contaminación generados por las explotaciones mineras de metales preciosos, el Ministerio de Minas y Energía, Mineralco e Ingeominas han organizado éste Seminario minero-ambiental, técnico-científico.

El objetivo del Seminario es el de actualizar e informar las experiencias e investigaciones adelantadas por técnico-científicos de la Escuela de Minas de Alés (Francia), a la comunidad en general, especialmente las personas naturales y jurídicas que adelantan de forma directa o indirecta actividades mineras en zonas auríferas, los funcionarios, los empresarios, profesionales y estudiantes comprometidos con el sector, sobre la protección del medio ambiente en las zonas intervenidas por las explotaciones de minerales, especialmente de metales preciosos, dentro del desarrollo sostenible.

Este documento recopila las conferencias presentadas por los expertos franceses durante el Seminario.


LUIS ARMANDO GALVIS VALLES

Viceministro de Minas
Ministerio de Minas y Energía

EL HOMBRE, LA TIERRA Y EL ECOSISTEMA

Autor: Mr. VERRAES Gérard
Escuela de Minas de Alés (Francia)-1996

EL PASADO

Desde el origen del hombre, hace un poco más de dos millones de años en Africa, alrededor de 50 millares de humanos han visto el día.

Su historia ha sido marcada por migraciones debidas a la expansión de su población, a la disminución local de los recursos agrícolas o animales ligados a su condición depredador o a los modos de culturas (rozar, desastar) en las variaciones climáticas y notablemente a las glaciaciones y a los avances y retrocesos de las zonas desérticas.

Es un hecho de Africa Central, que hace más de dos millones de años el hombre tiene entonces invadido el Medio Oriente, Asia, Europa y América del Norte y del Sur.

Durante estas sucesicas migraciones, mutaciones genéticas y adaptaciones a los diferentes medios encontrados, han hecho aparecer numerosas especies humanas, de las cuales la última (homo-sapiens), ha dominado y dominado progresivamente todas las otras, desde hace aproximadamente 900.000 años.

Durante esta migración y esta evolución, las relaciones entre el hombre y el planeta han sido marcadas por una progresiva e importante modificación del ecosistema. El hombre se ha comportado como un simple predador modificando muy poco su alrededor.

El desarrollo de la agricultura, hace 7.000 años condujo a una notable disminución de las extensiones de selvas y praderas, remplazadas notablemente por culturas en toda la zona templada. También condujo a un retroceso o una desaparición de especies salvajes y a un seleccionado desarrollo de especies animales y de sus crecientes necesidades de alimentación y medio de vida.

Durante todo este período, un gran número de especies animales y vegetales han desaparecido.

Por la acción predatoria del hombre, por las variaciones climáticas, por la desaparición o modificación del medio de vida.

Al mismo tiempo, un gran número de especies útiles o agradables al hombre han aparecido y se han desarrollado por crecimiento de mutaciones deseadas o seleccionadas.

La acción del hombre no ha sido tampoco tan negativa “como ciertos ecologistas lo pretenden”

Al menos puede uno constatar que la época moderna con un notable aumento de la población mundial y de su capacidad científica ha acarreado una aceleración del proceso precedente.

LA EPOCA MODERNA

En las relaciones entre el hombre y el ecosistema, la época moderna comenzó en la mitad del siglo XIX con la industrialización. Esta época está marcada por:

- Un crecimiento notable de las necesidades energéticas y los “recursos crecientes” en los combustibles fósiles muy poco utilizados hasta el momento.
- Un crecimiento “casi exponencial” de las necesidades en materias primas minerales (minerales, materiales de construcción).
- Un espectacular desarrollo de una productividad agrícola debido a la mecanización, a los abonos y a la irrigación.
- Un crecimiento muy importante de la urbanización, al acoger las poblaciones rurales perseguidas (sacadas) de su dominio por la modernización de la agricultura. Estas ciudades sirven también para recibir la mano de obra en la industria, que tiene tendencia a implantarse en los alrededores.
- Un desarrollo sin precedentes de la ciencia y de la tecnología llevados por el hombre con un poderío y una capacidad en la fabricación de toda clase de

ingenios, cada vez más poderosos, de materiales y de nuevas moléculas útiles para su salud y su medio de vida; un importante crecimiento del promedio de vida de la población, sobre todo debido a la disminución de la inmortalidad infantil. Sin contracepción una mujer podría tener de 10 a 15 hijos durante su vida adulta y sobre éstos, 2 o 3 vendrían en la edad de procrear. En la hora actual, la casi totalidad de los niños nacidos llegarían a la edad adulta.

- Un aumento de las necesidades de alimentación, energía y recreación ligados a un aumento del nivel de vida de la población.

- Grandes y rápidas migraciones que han llevado con ellas devastamiento cultural entre los diferentes componentes de la población mundial. Todos estos factores han conducido a la época actual que se caracteriza por los siguientes rasgos principales:

. El hombre en 1979, se convirtió en el primer agente de erosión del planeta, desplazando a él sólo, más que los rios, el viento, el océano y los glaciales reunidos.

. Hacia 1960, el hombre adquirió el poder de destruir el planeta por la cantidad de energía acumulada en el conjunto de armas nucleares a su disposición.

. Cinco millares de hombres viven actualmente sobre el planeta, es decir, 1/10 del conjunto de humanos nacidos después de 2 millones de años.

. Estos humanos, son cada vez más mal repartidos sobre la superficie del globo terrestre. Alrededor de la mitad se concentra en las ciudades cada vez más grandes y las zonas agrícolas se desertifican progresivamente, por dar campo a una agricultura mecanizada y muy productiva.

. Esta concentración urbana del ser humano hace que las necesidades y el modo de vida cambien. Hay un mayor consumo de energía, de carburantes y tiene una tendencia a ser desconectado del ecosistema tanto por la falta de información que él recibe y por su incapacidad creciente a adaptarse.

Esta concentración urbana genera ella misma sus problemas de vida (contaminación del aire, del agua, grandes cantidades de desechos a tratar, planes urbanos que tienen dificultad a seguir el ritmo de migraciones, sobre

concentración cotidiana sobre las vías de acceso a las ciudades y sobre concentraciones periódicas en los lugares de descanso.

Ella genera una muy gran debilidad del sistema actual con relación a los acontecimientos naturales (tales como ciclones, nieve, neblinas, alterando las condiciones de aprovisionamiento en alimentación y energía).

El hombre por su modo de vida se ha convertido en una sub-especie que podríamos bautizar "homo sapiens urbains" con espacios, hábitos y necesidades desconectadas del cuadro natural de vida de sus ancestros.

PROYECCION EN EL FUTURO

Es siempre difícil y arriesgado ver o lanzarse en previsiones a largo término de un sistema del cual, uno no puede medir todos los parámetros. Además, puede uno imaginarse dónde obstar hipótesis realistas a partir de los datos existentes y de lecciones del pasado o recientes.

EVOLUCION DE LA POBLACION Y SU REPARTICION DE CONTINENTE EN CONTINENTE.

La proyección demográfica la más realista a nuestra disposición, tiene en cuenta los siguientes factores:

- Las grandes corrientes migratorias Norte Sur-Este Oeste.
- La progresiva emancipación de la mujer en los países en vía de desarrollo (PUD) y el poder de la contracepción que le es dado.
- El crecimiento de las zonas desérticas, especialmente las regiones ecuatoriales, tropicales y La China.
- Las variaciones climáticas y del nivel del mar.
- El crecimiento del promedio de vida de la población mundial.

Pero ello no tiene en cuenta de:

- . Las eventuales guerras mundiales de las cuales el efecto sería una desaceleración temporal del crecimiento demográfico.
 - . Acontecimientos naturales catastróficos como “el invierno nuclear”, causado por la explosión en un tiempo muy corto de numerosos volcanes de “KRAKATOA” o del impacto sobre la tierra de un meteorito de gran talla.
 - . El efecto de este último tipo de acontecimiento conduciría a la destrucción de al menos la mitad de la humanidad y un brutal retroceso tecnológico.
- En esta proyección, la población mundial pasaría de millares de habitantes en 1987 a Ocho millares en el 2020 ó a 12 millares en el 2100. Con una tendencia a estabilización mucho más allá de 13 millares de habitantes.

REPARTICION POR CONTINENTES Y POR ZONAS.

Cinco grupos de población son tenidos en cuenta en esta proyección:

- Toda Europa y América del Norte
- América Latina
- China, Japón y Oceanía
- India, Asia del Sur y Este y el Medio Oriente
- Africa
- Los Océanos y el espacio.

1) Para el bloque Europeo, América del Norte.

La prevención es un estancamiento de la población hacia el 2.020 por el efecto de la “desnatalidad” (negativa a la natalidad). Por otra parte, por las corrientes migratorias, una recuperación del crecimiento de la población que pasaría de 600 millones de habitantes a 2,62 billones de habitantes en el año 2.100.

El porcentaje relativo de la población mundial pasaría por este bloque del 27% al 21% de la totalidad.

2) Para el bloque América Latina

La población pasaría de 360 millones de habitantes en la época actual a 1,25 billones de habitantes en el 2.100 . Esta población, además tendría tendencia a

migrar hacia el Sur y las Costas para huir de la desertificación de la parte central y ecuatorial de este continente; el porcentaje relativo de esta parte del mundo pasaría del 8% al 10% del total.

3) Para el bloque Asia del Este

La población pasaría de 1,215 billones de habitantes a 2,625 billones en el 2.100; igualmente, con una fuerte tendencia de migración hacia las zonas costeras ya muy pobladas, seguida de una desertificación progresiva de las tierras del interior.

El porcentaje relativo de esta parte del mundo pasaría del 27% al 21%.

4) Para el bloque del Asia del Sur y el Medio Oriente.

La población pasaría de 1,44 billones de habitantes a 3,75 billones en el año 2.100. El porcentaje relativo de este bloque pasaría del 32% a 30% de la población mundial.

5) Para el bloque Africa

En cuanto al Africa, pasaría de 495 millones de habitantes a 2,376 billones de habitantes en el 2.100. El porcentaje relativo de este bloque pasaría entonces del 11% al 19% de la población mundial.

Cuáles son los factores previsibles de la evolución de esta población.

Variación de las tasas de natalidad .

Estas tasas se traducen un número de hijos por mujer, frecuentemente esta variación está íntimamente relacionada con la evolución cultural de la población femenina, también con factores de religión o de costumbres.

La tendencia general de estas tasas es a la disminución en el futuro y a medida que la cultura, los problemas económicos y la galopante urbanización afectará los países concernientes. Su previsible evolución se hará de manera diferente según las grandes regiones mundiales.

Europa del Oeste, América Anglo-Sajona y Australia, verán estancar éstas alrededor de dos hijos por mujer, lo que permitirá una renovación de la población, el crecimiento de esta será asegurado por la migración.

Eurpura del Este, Argentina y Chile, verán disminuir progresivamente esta tasa de 2,8 a 2 hacia los alrededores de los año 2.020.

La China verá disminuir brutalmente su tasa de 3,8 a 2 hacia los alrededores del año 2.000, por el efecto de intensivas campañas e iniciativas de la regulación de nacimientos.

América Central y el Medio Oriente y Asia del Sud-Este, verán disminuir esta tasa de 4,6 al 2,1 hacia los alrededores del año 2.020.

India, Africa del Norte, Africa del Sur, verán disminuir progresivamente sus tasas de 5,8 a 2,1 hacia el año 2.060.

El Africa Central y Tropical, verán disminuir muy progresivamente sus tasas de 6,7 a 2 hacia los alrededores de los años 2.060 a 2.070.

Estas variaciones de las tasas de fecundidad explican Ellas sólo las variaciones de las poblaciones mundiales.

Los factores que no se han tenido en cuenta en estas evoluciones son:

- **Las grandes epidemias que pueden afectar todo o parte del mundo y propagarse rápidamente por las facilidades de transporte entre los países.**
- **Las guerras que pueden disminuir durante algunos años estas tasas de crecimiento y que son frecuentemente ligadas a la sobrepoblación y a las dificultades de aprovisionamiento.**
- **La catástrofe geológica o astronómica de gran amplitud, tal como la caída de un gigante meteorito (varios Kms de diámetro) o la explosión casi simultánea de volcanes.**

Estos últimos fenómenos tienen tanto de suerte (o mas bien de riesgos) de producirse en un momento cualquiera de la vida terrestre, y si uno supiera

globalmente su influencia, no podríamos hacerla entrar en una previsión a largo término.

Evolución de los pueblos y de la repartición mundial de las poblaciones.

En grandes líneas, estas evoluciones se van a hacer bajo la influencia de dos factores:

- Un notable crecimiento de la urbanización que conducirá hacia el año 2.100 la mayoría de la población mundial a encontrarse en grandes “megapolis” (ciudades regionalizadas).
- Un notable crecimiento de las migraciones de los países pobres, superpoblados, hacia los países ricos menos poblados.

Esta evolución tendrá como consecuencia:

- Una fragilización de la especie humana en relación con las variaciones climáticas del futuro.
- Un espectacular crecimiento de los problemas de descontaminación de las zonas urbanas. Este crecimiento conducirá por las zonas urbanas las menos desarrolladas a una legalización restrictiva estricta que será un freno a la calidad de vida y a la industria de base.
- Un aumento muy fuerte de las industrias de reciclaje de materias primas.
- Una gran sensibilidad de la especie humana en relación a las epidemias.
- Un aumento muy fuerte de la criminalidad ligada a la superpoblación .
- Un crecimiento espectacular del número de carreras, cementerios e industrias, de rutas y de construcción en un perímetro próximo de las zonas urbanas y en consecuencia una difícil relación entre las empresas y el crecimiento urbano.

En vista de todos estos aspectos que son la prolongación directa del presente, puede uno imaginar numerosos escenarios que serán la alegría de los autores de ficción, pero que no son objeto de este curso.

Además, puede uno prolongar el presente y sus tendencias para prever el futuro.

Los mayores problemas físicos a los cuales será confrontada esta población, parecen ser todos aquellos ligados al clima y a la extensión de los desiertos.

El promedio del clima y la temperatura del planeta evolucionó actualmente bajo el efecto de invernadero hacia un recalentamiento del globo, que debería producirse en un periodo de 20 a 30 años, mientras que el uso de combustibles fósiles será la fuente principal de energía para la especie humana.

Esta evolución no regresará mientras que la fusión termonuclear controlada lleve a un retroceso de las tendencias.

Esta tendencia al recalentamiento se acompañará:

- De un avance hacia el norte de los límites de las tierras cultivables.**
- De un ascenso general del nivel de los océanos por dilatación de su parte superficial y por la fundición de los cascos glaciales.**

Esto tendrá como consecuencia:

- La inundación de bajas tierras costeras que frecuentemente son ocupadas por las ciudades (Río de Janeiro, Buenos Aires, Londres, New York, Rotterdam...) o por zonas muy pobladas (delta del Gongo).**
- Un aumento de las capacidades agrícolas de los países de Europa del Norte (Canadá, Rusia...).**

La extensión de los desiertos tendrá dos causas principales:

- El recalentamiento del clima**
- La deforestación**

Esta deforestación iniciada, hace ya más de 100 años para producir “madera de fuego“, maderas utilizadas como combustible en Chile y Sahel, contribuyó fuertemente a la extensión de las zonas desérticas.

Para el Africa Central y la Amazonía, la deforestación tiene el riesgo de producir un efecto desastroso e irreversible .

Ciertos ecologistas tienen tendencia a considerar que el “hombre” puede vivir en su medio sin tecnología ni modernismo.

Si nos referimos al conjunto de tierras cultivadas o cultivables y si admitimos una diseminación , armoniosa (o) de la población mundial sobre ellas, obtendríamos que sin tecnología, la tierra es capaz de hacer vivir alrededor de 500 millones de habitantes. De otra parte, si admitimos que es necesario que la naturaleza permanezca o vuelva a ser salvaje y que el hombre viva en ella una vida idílica de caza y de recolección, la población mundial se reducirá alrededor de los 30 millones de años.

Estas dos opciones son para comparar a los seis billones de individuos que viven actualmente sobre nuestro globo terrestre y que es necesario dejar vivir ya sea en un ambiente moderno o ya sea hacer desaparecer las 11/12. De esta “demostración por absurda que sea” puede uno concluir que es casi imposible de retornar de una vez por todas a un equilibrio idílico con la naturaleza, pero sí que es necesario manejar el medio sin destruir demasiado todo aquello que aún nos quedó.

Necesidades de sustancias minerales.

En función de las previsiones del crecimiento de la población, del cambio de su modo de vida y de la demanda legítima de una gran parte, entre ellos, de acrecentar (aumentar) su nivel de vida, las posibles variaciones de las necesidades en materia de minerales puede ser así:

a) Necesidad en energía

Si admitimos una drástica reducción de la energía consumida por los países desarrollados pasando de 4,8 tep/habitante a 2,4 en el 2.020 y si admitimos además un razonable crecimiento de la demanda de los países en vía de desarrollo, aproximadamente 1 tep por habitante, el consumo de energía en 34

años será aproximadamente de 9700 millones de toneladas de equivalente al petróleo (tep). Esta energía dividirá aproximadamente entre $\frac{1}{4}$ proveniente del petróleo, $\frac{1}{4}$ del carbón, $\frac{1}{4}$ del gas y el resto entre nuclear, hidráulica, biomasa y solar.

Todo esto significa:

- Dos (2) veces más de gas, de energía hidráulica y de energía biomasa
 - Tres (3) veces más de energía nuclear.
 - La creación de una vez por todas de la industria de la energía solar de la cual el poderío equivaldría a la totalidad de las centrales nucleares actualmente en servicio.
 - El apremio de estas cifras, si las economías de energía son realmente realizadas lleva consigo:
 - . La creación de 570 centrales nucleares antes del 2.020 (1800 antes 2060) con su red de distribución de energía.
 - . La creación de una multitud de barreras porque los principales y grandes sitios, están ya equipados.
 - . La duplicación de las redes de extracción y conducción de gas natural.
 - . La creación de una vez por todas de una gestión concertada de la biomasa.
- Si todo esto no es realizado, una gran parte de las naciones del planeta, verán regresar o estancar su nivel de vida. Uno imagina cómodamente los problemas técnicos, los conflictos ecológicos y las necesidades que esta clase de aproximación va a crear.

b) Necesidad en materias primas no metálicas.

La intensiva urbanización de los pueblos genera necesidades más importantes en arenas, gravillas, cemento, cargas minerales que no podrán ser suministrados por los tradicionales yacimientos fluviales.

Estos productos deberán ser extraídos o fabricados no lejos de los sitios de consumo en razón de los costos de transporte . Esto supone una multiplicación de carreteras y cementerios industriales en la periferia de las ciudades.

Puede uno calcular que será necesario entre 4 y 7 veces más de estas substancias según el nivel de vida que esperamos hacia el año 2.100.

c) Necesidad en agua

Reciclando (tratando) al máximo las aguas industriales y economizando en lo máximo las aguas potables, las necesidades de agua serán multiplicadas por tres hacia el 2.020, si admitimos la evolución normal de las poblaciones mundiales.

Para ciertas zonas del globo terrestre esto será posible porque las fuentes de agua lo permitirán. Mientras que para ciertas regiones como Africa del Norte así sea utilizando todas sus fuentes disponibles, no habrá suficiente cantidad de agua para satisfacer las necesidades de la población.

d) Necesidades en metales.

Teniendo en cuenta un aumento del reciclaje que podrá ser entre 30 y 50%, las demandas en metales férreos y no férreos deben ser multiplicadas mas o menos por 4, salvo a ciertos metales como el plomo. Este crecimiento de consumo permitirá asegurar un mejor nivel de vida a la población.

LA MINA, LA "CANTERA" Y LA FUTURA DEMANDA EN SUSTANCIAS MINERALES.

Como lo vimos anteriormente, el crecimiento de la demanda en substancias minerales no metálicas será muy importante, ella debería ser el objeto de explotaciones situadas en la periferia inmediata de las ciudades y las cuales serían confrontadas al crecimiento territorial de las ciudades.

Todo esto engendrará numerosos conflictos entre los rivereños y las explotaciones, que no podrán ser solucionadas fácilmente.

Esto provocará de parte de los legisladores, una obligada reflexión sobre las autorizaciones de explotación y sobre los perímetros inconstructibles a crear para evitar este tipo de confrontación.

Para las minas, la evaluación será:

- La creación de grandes minas a cielo abierto sobre yacimientos pobres pero de un fuerte tonelaje.
- La creación de pequeñas minas mecanizadas sobre los yacimientos ricos de débil tonelaje.
- La desaparición progresiva de las minas artesanales o semi-artesanales.

Los problemas que serán generados son:

. Para las grandes minas, la gestión de enormes cantidades de estériles minerales y de cavidades de grandes tallas, será necesario planificar introduciendo desde el origen la necesidad de la rehabilitación

Estas minas serán confrontadas también a una importante urbanización, porque ellas van a construir un polo de atracción para las poblaciones en búsqueda de trabajo y de medios de subsistir, esto acarreará nuevos riesgos que se deberá planear antes, haciendo no constructibles las zonas importantes de explotación propiamente dichas .

Las pequeñas minas mecanizadas generan menos problemas si ellas son bien estudiadas : Asimismo, ellas no podrán emplear sino personas bien calificadas, lo que ocasionará un problema educativo y una restricción de las posibilidades de empleo.

Para las minas artesanales que son por el momento un mal necesario, porque las gentes que allí trabajan no tienen otros recursos, se extinguirán ellas mismas por el encarecimiento (o ausencia) de sustancias que podrían ser explotables por nuevos métodos.

Todo esto acarreará grandes cambios sociales en ciertos países o en ciertas regiones de algunas naciones (ejemplo: La Amazonía en el Brasil o el Chocó en Colombia).

En estas regiones, la actividad minera artesanal permite en este momento una posibilidad de sobrevivir a una población en un fuerte crecimiento demográfico.

La más mínima mecanización de la extracción acarreará (producción) de inmediato la pérdida de empleo y de recursos para ciertas familias. La solución en éstas regiones debilmente industrializadas es de crear recursos energéticos (hidráulicos por ejemplo) que permitieran a las industrias ser atraídas por un bajo costo de energía, esta solución parece la mejor, pero debe ser llevada rápidamente a cabo, para que sea eficaz antes de 15 años.

Esto producirá conflictos con los ecologistas, que serán necesario solucionarlos en el futuro inmediato. Si no se realiza rápidamente, estaremos progresivamente confrontados en los años a venir a situaciones socio-revolucionarias, o las migraciones de las concernientes poblaciones hacia las grandes ciudades donde ellas irán a agrandar los rasgos de poblaciones marginalizadas, difícilmente controlables.

Cuales son los factores que pueden intervenir temporalmente estas tendencias?.

A la hora actual los factores que pueden intervenir esta tendencias son:

- Una guerra mundial
- Una epidemia planetaria (como la famosa "gripa española" vecina de la peste porcina 1918).

Estos dos factores pueden detener las curvas de crecimiento de la población, también la inversión para ciertos continentes.

Nosotros no somos maestros de estos dos factores, pero todo lo que uno puede decir, es que en la historia estos factores siempre han aparecido cuando una crisis de sobre-población aparece, y uno podría decir que entonces ellos podrían aparecer en este momento.

EL MERCURIO Y LA MINA ARTESANAL

Emisión de contaminantes minerales

Los principales contaminantes minerales emitidos (producidos) por la industria o actividad minera son:

El mercurio
El Cadmio
El amonio
Metales pesados
Los sulfatos y el dióxido de azufre
El Arsenico

Veremos los peligros reales del mercurio y los medios de prevención

EL MERCURIO

Es un elemento natural de la corteza terrestre y que se encuentra en todos los suelos, las aguas y los aires.

Un suelo normal contiene entre 1 y 5 ppb, un suelo abundante en sulfuros entre 10 y 100 ppB.

La evaporación normal de un suelo es entre 0,004 y 0,08 yg/hora/m².

Un aire puro contiene 2,5 yg/m³.

Un gas volcánico 40yg/m³ es decir 3000 t/año por el grupo de volcanes del mundo. Un carbón contiene entre 0,01 y 1,6 ppM; un petróleo contiene entre 0,015 y 30 ppM; el agua de río contiene alrededor de 6 ppB.

El mercurio participa entonces en la vida del planeta y puede uno imaginar que las emanaciones son del orden de 6000 toneladas por año.

La producción minera mundial es de 5143,7 toneladas.

El consumo se reparte entre:

Pilas: 1080 t.

Aparatos eléctricos 720 t.

Pinturas fungicidas 308,6 t

Producción de sodio 1594,5 t

Laboratorio, catalizadores y química 257 t

Instrumentos (termómetros) 360 t

Dentistas 154 t.

Usos mineros 600 t

Otros usos 69,6 t

Si miramos estas cifras alrededor y admitiendo que el mercurio de todas las pilas y de todos los instrumentos de contacto y catalizadores es reciclado (lo que no es el caso), las más grandes fuentes de polución por el mercurio salido de la mina son:

- La producción de sodio y de cloro 1594, 5t.
- En la base de todos los jabones y de una gran parte de plásticos - PVC.
- Las minas artesanales 600t.
- Las pinturas fungicidas 308,6 t
- Los dentistas 154 t

Es necesario añadir la emanación debida a la combustión del carbón y del petróleo (cocinas térmicas, calentadores, vehículos) que puede ser estimado en 2500 t.

En este conjunto uno puede ver que las minas artesanales que son reconocidas por los ecologistas como fuentes importantes de emanación, están detrás de otras fuentes más importantes y representan los desechos naturales debidos a los volcanes y a la erosión de suelos.

LOS PELIGROS DEL MERCURIO

Los tres accidentes mayores por el mercurio son:

- La intoxicación de Mimamata en el Japón donde 80 t de mercurio fueron dispersados en una bahía por intermedio de un río por una fábrica. La duración total de esta contaminación fue de ocho años. Los resultados finales fueron de 16 muertos y 121 personas gravemente intoxicadas (Las investigaciones finales hablan de 1500 intoxicaciones).
- La intoxicación de Nigata en el Japón donde 6,5 t de mercurio fueron dispersados en una bahía en 10 años, los balances oficiales son de 6 muertos y 43 personas gravemente intoxicadas.
- La intoxicación colectiva en Iran, donde semillas de trigo tratadas con mercurio fueron consumidas en una región despoblada, sometida a la escasez de alimentos. No hay balance oficial de esta catástrofe.

Probablemente hay otros casos aislados, pero los síntomas de la enfermedad; nerviosidad, fiebre, temblores, alucinaciones, pueden ser también causa del alcohol o de la fiebre amarilla o del paludismo y no probablemente ligadas o identificadas como tal al mercurio.

ANALISIS DEL PROBLEMA

Mirando las cifras de los desechos industriales, puede uno ser singularmente sorprendido por la débil cantidad de mercurio implicada en los casos de Minamata y de Nigata.

Si hacemos una simple relación, puede uno decir que el desecho de los mineros en el medio ambiente representa 7,5 Minamata o 92,3 Nigata, es decir que cada año representaría entre 323 y 553 muertos potenciales y entre 908 y 3969 intoxicados graves por año. Pero uno podría decir también que el mercurio dispersado por los ascadores y sus jabones representan 21 2,5 de veces más.

Entonces, qué es lo que permite para que no hayan más personas intoxicadas en el mundo?.

El punto común de las dos intoxicaciones japonesas es que ellas no tocaron, poblaciones de pescadores que se alimentan exclusivamente de peces, pescados en una bahía cerrada en sedimentos muy cargados en materia orgánica.

CICLO DEL MERCURIO

El mercurio metal, no es tóxico, así que por inadvertencia, usted llegará a consumir, no morirá de la enfermedad de Minamata, al contrario las formas solubles (sulfato cloruro) son demasiado tóxicas, ya que ellas pueden pasar directamente en la sangre y fijarse en el cerebro, los nervios y el hígado.

El mercurio metal es transportado por los ríos sea bajo una forma libre (microgotas), sea bajo una forma absorbida por las arcillas.

Mientras que el agua de río tiene un carácter oxidante, él puede permanecer bajo esta forma y no ser tóxico; al contrario, si uno está en un lugar calmado, rico en materia orgánica con una tasa de sedimentación de algunos milímetros por año, el mercurio metal y en el medio reductor va a transformarse en monomethyl mercurio (soluble) o en dimethyl mercurio volátil.

La transformación se hará siguiendo el siguiente proceso:

$\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{++}$ (+) materia orgánica + bacterias \rightarrow metal Medio Acido

$\rightarrow \text{Hg} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

Monomethyl/mercurio dimethyl mercurio

La tasa de mercurio “metilizado”, puede variar de 1 a 4% por año, si la temperatura permanece caliente.

Esta methylación puede aparecer en forma de cloruro (Minamata) o en agua dulce. Este último caso es ilustrado en Canadá en donde ha sido hecha una cuidadosa vigilancia de los ríos, durante un largo período.

Mientras que el río esté agitado y oxigenado, ningún methyl/mercurio es detectado y la fauna acuática permanece indemne de mercurio.

Cuando uno crea depósitos de aguas (presas), el proceso de methylación comienza, ya que en el fondo de estos depósitos se acumulan sedimentos de mercurio de las cuales la materia orgánica y la fauna hayan sido contaminadas.

Bio-magnificación del mercurio.

Este mecanismo puesto en evidencia en Minamata, ha sido después bien estudiado y constituido con el nombre de contaminación de la cadena alimenticia. El existe incluso sin contaminación.

Si partimos de un agua que contiene 0,1 ppB de mercurio methylizado (es un agua potable), el phytoplanton (algas unicelulares va a poseer un tenor en mercurio de 10 a 100 ppB.

Este phytoplanton sirve de alimentación al zooplancton del cual el contenido se establece entre 100 y 500 ppB.

Este zooplancton es consumido por los pescadores pequeños de los cuales el contenido será 0,5 a 1 ppM. Estos pescaditos servirán de alimentación a los pescados carnívoros de los cuales el contenido de mercurio puede estar en 4 ppM.

Estas concentraciones son todavía aún más fuertes en los pájaros pescadores y su contenido puede ser mortal en el hombre si se alimenta esencialmente de pescado.

Los factores de una fuerte concentración entre el contenido del agua y el de los predadores es de 4000 a 5500.

Para el hombre o los grandes predadores, el puede estar en 590000.

Es esta propiedad de fuerte concentración en la cadena alimenticia que hace que el mercurio sea un elemento temeroso para los toxicólogos y los ecólogos.

COMPROBACION

Para envenenar el ser humano, es necesario del mercurio, en un medio particular que permita la methylation, una bio-magnificación, un fuerte consumo de pescados vivos en este medio particular.

Afortunadamente para la humanidad, todo el mercurio disperso en el medio ambiente por causas artificiales y naturales no se encuentra en condiciones de metahylation.

La descontaminación natural se hace entonces en el medio de las arcillas que se fijan en el ion mercurio (Hg^{++}) y que depositándose le permiten fijarse en los sedimentos.

LAS MINAS ARTESANALES

- No son controladas
- Sin recursos financieros
- Son tenidas por gentes de las cuales ellas son la única alternativa de sobrevivir, quienes entonces no tienen preocupación del mañana, porque lo que cuenta es comer hoy.

- Técnicamente sub-desarrollados, un “garimpero” (mazamorrero o barequero) sólo, crea muy poca contaminación, pero 45000 garimperos, sobre un mismo sitio causan un problema mayor.

Los impactos son:

- Destrucción de los paisajes y los bosques

Ejemplo: Diamantina

- Destrucción (eliminación) de los indígenas (caso reciente en una reserva de indígenas en el Amazonas).

- Uso de procedimientos peligrosos para el ecosistema como el mercurio para concentrar el oro.

a) Destrucción de los paisajes

Millares de explotadores de diamantes (alrededor de 35.000) trabajando en pequeños grupos en grandes regiones como un departamento francés tienen destruida toda la vegetación y han transformado el paisaje en un equivalente a la superficie de la luna. Es una sucesión de huecos y de montones de quijarros en un total desorden.

La solución que encontró el gobierno ha sido de enviar el ejército para ahuyentar los explotadores.

Esta solución es provisoria pues un buen número han regresado y los otros han ido a engrosar los rangos de habitantes de las favelas (montes del Brasil) de Río y de Sao Paulo.

Esperando que el crecimiento económico permita a estas gentes encontrar otra clase de actividad, la sólo solución posible es de tratar de organizar la profesión.

Es cierto que esta organización es difícil y será larga. Es conveniente que los mineros la encuentren por su cuenta y entonces vean en la organización un medio de aumentar sus ingresos y que ella parezca autoritaria para limitar las reacciones de desecho, a veces brutales.

Un ejemplo para tener en cuenta, es el Ecuador, donde la organización de las explotaciones artesanales de oro ha tomado más de 5 años y ha sido realizada por funcionarios consejeros, que en principio permitieron un aumento sustancial de los rendimientos y sobre todo de las recuperaciones.

En seguida les ha sido posible continuar de aconsejar las explotaciones en el sentido de la seguridad y del medio ambiente.

Otro ejemplo es la organización en la zona de Diamantina de Cooperativas de explotadores que trabajan de manera ordenada sobre una zona minera que permite la recuperación de ésta.

CONTAMINACION POR EL MERCURIO.

Para extraer el oro de los aluviones y para purificarlo, la técnica más simple consiste en fijarlo con mercurio para encontrarlo bajo la forma de un amalgama. En seguida se destila esta amalgama para recuperar el oro que puede uno fundir (ver anexo).

Los explotadores artesanales introducen el mercurio en la misma batea en la cual se encuentra una mezcla de diferentes minerales pesados (zircon, topacio; magnetita, y oro), en seguida ellos extraen la amalgama que forma nódulos y botan el resto.

Estimamos alrededor de 200 t por año, el mercurio botado solamente en el Brasil.

Uno encuentra el mercurio utilizado por los artesanos mineros hasta en las playas del estrecho de Magallanes. Es entonces un fenómeno muy extendido, pues es utilizado desde hace muchos años.

Una segunda fase de contaminación por el mercurio viene de la destilación. Esta puede hacerse en un alambique y el mercurio es recuperado.

Ciertos mineros artesanos lo destilan en una caja de conservación vacía, la colocan sobre el fuego sobre el cual se hace la comida (Patagonia) o en una copela calentada con un soplete.

Se presenta un desprendimiento de vapores de mercurio que pueden contaminar directamente al minero. De los mismos hechos anteriores, los talleres de fusión

mantienen ésta contaminación dentro de los suelos hasta 100 m. alrededor del taller.

LOS PELIGROS

El mercurio bajo la forma de metal puede ser peligroso pero su tensión de vapor a baja temperatura le permite pasar naturalmente al estado gaseoso. Bajo ésta forma, se complexa muy bien con la materia orgánica.

Bajo ésta forma, el mercurio tiene una tendencia a reencontrarse en la cadena alimenticia donde su tenor aumenta con el rango de predación.

El último predador siendo el hombre, es quien soporta los efectos de ésta reconcentración.

La enfermedad que se desprendió en Mimamata (puerto del Japón donde fué identificada) atenta contra el mundo entero.

COMPORTAMIENTO DEL MERCURIO COMO RESULTADO DE LA INDUSTRIA MINERA ARTESANAL.

Se considera que el nivel artesanal consume sin reciclar alrededor de 6 Kg de mercurio por Kg de oro producido y que la pequeña mina equipada de reciclaje consume de 300 a 100 g de mercurio por Kg de oro.

Este mercurio es diseminado así:

- En los minerales pesados de desecho bajo la forma de gotitas de mercurio metal.
- En la atmósfera bajo la forma de vapor por destilación de la amalgama en las condiciones artesanales.

En los dos casos, éste mercurio es muy asimilable particularmente.

Sus vías de penetración en la cadena alimenticia se hace de dos maneras:

a) Directamente, el mercurio penetra en la sangre de los peces o de los mamíferos bajo la forma de vapores o de micro-partículas que van a fijarse preferencialmente en el hígado. En éste órgano, es lentamente methylado y

podrá en seguida fijarse en las masas musculares y en el sistema nervioso. Este modo de contaminación tiene una eficacia muy débil.

b) Indirectamente, el mercurio participa en la sedimentación y en presencia de materia orgánica será transformado en Methyl mercurio y dimethyl mercurio (CH_3Hg^+ y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$).

Esta transformación se hace bajo la acción de bacterias especialmente activas en medio reductor y ligeramente ácido.

El methylmercurio es una forma perfectamente soluble que se difunde en el agua a partir de los sedimentos.

Esta actividad bacteriana es muy variable en función de la temperatura media, del pH y de la EH del sedimento que lo arrastra, para un río, las velocidades de contaminación son muy diferentes. Es también cierto que los resultados puestos en evidencia en Canadá no son aplicables en Brasil y recíprocamente.

Todo lo que se sabe, es que con una velocidad diferente según los lugares, el mercurio también se fija en el agua bajo la forma de methylmercurio y que bajo ésta forma, va a ser muy fácilmente asimilado en la cadena alimenticia.

Porqué no hay más intoxicación por mercurio en el mundo?

Mirando las cifras brutas de emisión de mercurio en el medio ambiente en relación con las catástrofes de Mimamata y de Nigata, podría esperarse varios millones de muertos y varias centenas de millares de intoxicados. Se constata felizmente que ésta no es el caso.

- Porque las costumbres alimenticias de los humanos hacen que no coman solamente peces.

- Porque la mayor parte de los ríos en los cuales se desarrollan las explotaciones artesanales tienen un carácter oxidante y una fuerte turbidez, lo que contribuye a descontaminarlos naturalmente.

- Porque las explotaciones mineras artesanales se adelantan frecuentemente en las regiones poco pobladas.

- Porque la esperanza de vida de un minero artesanal es débil con frecuencia y él puede morir por otras causas antes de tener los síntomas de envenenamiento por mercurio.

Todo ésto que se puede decir, es que las campañas de medidas hechas en la Amazonía dan una muestra de la fuerte explotación minera artesanal (río Madeira), no han mostrado tenores alarmantes en mercurio en las aguas, los sedimentos o los peces. La presencia de mercurio en los sedimentos no es detectable sino hasta un kilómetro río abajo de las explotaciones.

Estas constataciones son muy reconfortantes, teniendo en cuenta que han sido hechas por un grupo de investigadores que trataban de poner en evidencia una contaminación.

Por el contrario éstos investigadores han encontrado una fuerte contaminación en un afluente del río Madeira que había sido débilmente explotado. Las causas de ésta contaminación son evidentes en éste afluente puesto que tiene un caudal de agua muy débil y una abundante flora y fauna y se desarrolla en un medio estancado y reductor.

Otro factor importante puede ser extraído del estudio de zonas mineras artesanales antiguas en Canadá.

Estas zonas son drenadas por un río rápido en lo cual los análisis periódicos practicados sobre el agua y los organismos acuáticos no habían sido puestos en evidencia de peligro.

Sobre éste río ha sido implantada una presa hidroeléctrica. En los años siguientes se introdujo agua, se constató un fuerte crecimiento de los tenores en mercurio de los peces que allí viven.

La explicación del fenómeno es simple. Durante el primer período que ha durado más de cincuenta años, el mercurio transportado con los sedimentos se encontraba en un medio oxidante y entonces era solamente transportado.

Después de introducir el agua en la presa, se cree, en la parte inferior hay un medio estancado en el cual el oxígeno disuelto ha sido rápidamente consumido por la descomposición bacteriana de las materias orgánicas transportadas con el agua. Este medio muy propicio a la metilación ha permitido la transformación

del mercurio transportado en methylmercurio que ha contaminado la cadena alimenticia.

En conclusión, en la gran mayoría de los casos, el medio de transporte y de acumulación de los sedimentos arrastrados de la explotación minera artesanal no es propicio para la entrada del mercurio en la cadena alimenticia, ésto explica la débil tasa de contaminación de las poblaciones comprometidas.

En ciertos casos (ríos lentos, lagos, bahías cerradas), la misma cantidad de mercurio puede conducir a una tragedia. Y en donde se modifica el medio en un río que ha sido sometido a los desechos de mercurio, se puede también crear un riesgo importante de contaminación.

El problema es que éste riesgo de contaminación puede durar varias centenas de años.

EL MERCURIO

Autor: Mdme. ROULPH Colette
Escuela de Minas de Alés (Francia)-1996

FORMAS QUIMICAS - MEDIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE

LOS OBJETIVOS DEL ANALISIS

Estimación de los impactos sobre el medio ambiente, con previsiones de los efectos de los compuestos químicos sobre el hombre y todas las especies vivas:

- * Por el conocimiento del contenido de compuestos químicos,**
- * Por el conocimiento de la movilidad y de su evolución.**

PREGUNTAS INDICADAS

- Concentración en sustancias químicas**
- Especiación de los tóxicos (física, formas, especies)**
- Impacto inmediato: diferenciación de los tóxicos, según la movilidad inmediata hacia el medio ambiente**

MOVILIDAD

- * Identificación y estudio de las fases más móviles, gaseosas y líquidas**
- * Especiación, complejos, formas oxidadas, reducidas, fijas**

- Impacto diferido: previsiones de la movilidad en el futuro hacia el medio ambiente**

REMANENCIA

- * Solubilidad diferida**
- * Liberación desde una matriz biodegradable**
- * Biodegradación de especies tóxicas**

FACTORES DE INFLUENCIA

SOLUBILIDAD en el agua:

Toxicidad más importante por las especies más hidrosolubles

SOLUBILIDAD en los medios orgánicos:

Aumenta la toxicidad (por ejemplo la del metil mercurio), produciendo la bioacumulación

RELACION DOSIS - ACCION sobre el organismo fijador

---> “Dosis crítica”, según modo de acción

* riesgo de toxicidad crónica

* riesgo de toxicidad aguda

---> “Concentraciones límites admisibles”, según acciones

PRESENCIA DE OTROS COMPUESTOS QUIMICOS

- Riesgo tóxico difícil de preveer

FORMAS QUIMICAS

En el medio ambiente existen cuatro (4) formas:

Hg^0	Elemental
$\text{Hg(I)}, \text{Hg(II)}$	Compuestos inorgánicos: $\text{HgCl}_2, \text{HgO}$
RHgX	Compuestos orgánicos : CH_3HgCl
RHgR'	Compuestos orgánicos : $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

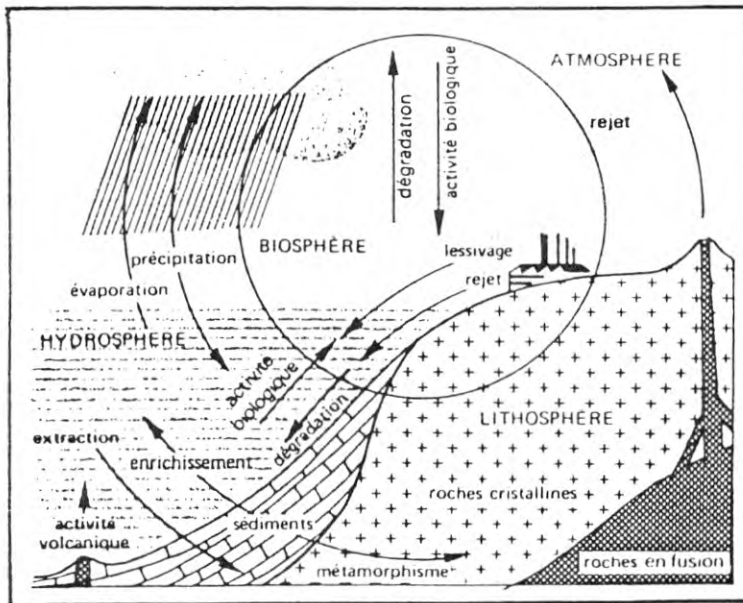
X= halogenuro

R= hidrocarburo

CICLOS EN EL MEDIO AMBIENTE

DISTRIBUCION EN LA ESFERA ECOLOGICA

Ciclo natural: numerosos cambios entre diferentes compartimientos, litósfera, Atmósfera, Hidrósfera, Biósfera



Cycle biogéochimique du mercure (Ramade F., 1979, d'après Goldwater, 1971)

Muy importantes los cambios “ocean-atmósfera”, para producción de Hg^0 y $(CH_3)_2Hg$ volátiles

TIEMPOS DE PERMANENCIA EN COMPARTIMIENTOS MUY DIFERENTES

Atmósfera = 10 días

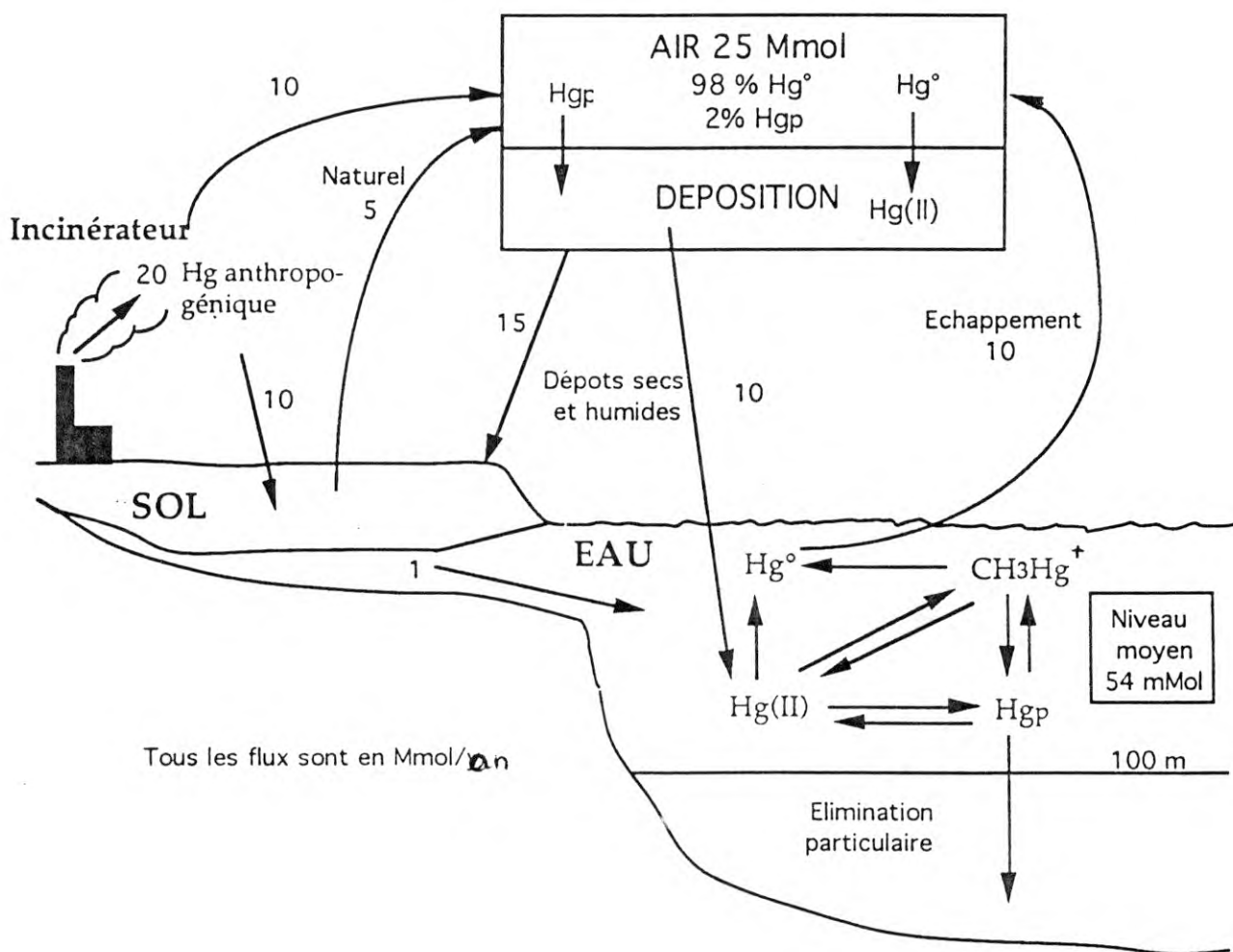
Sedimentos = $2,5 \times 10^8$ años

Almacenamiento casi infinito del mercurio, pero donde se pasan transformaciones

CICLO GLOBAL INCLUYENDO EL MERCURIO ANTROPOGENICO

DISTRIBUCIÓN DE LOS FLUJOS

Le cycle global du mercure (Mason, 1994)



PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Características del mercurio elemental y de los tres compuestos mercuriales estudiados (datos extraídos de Handbook of Chemistry and Physics (Lide, 1992) salvo indicación particular.

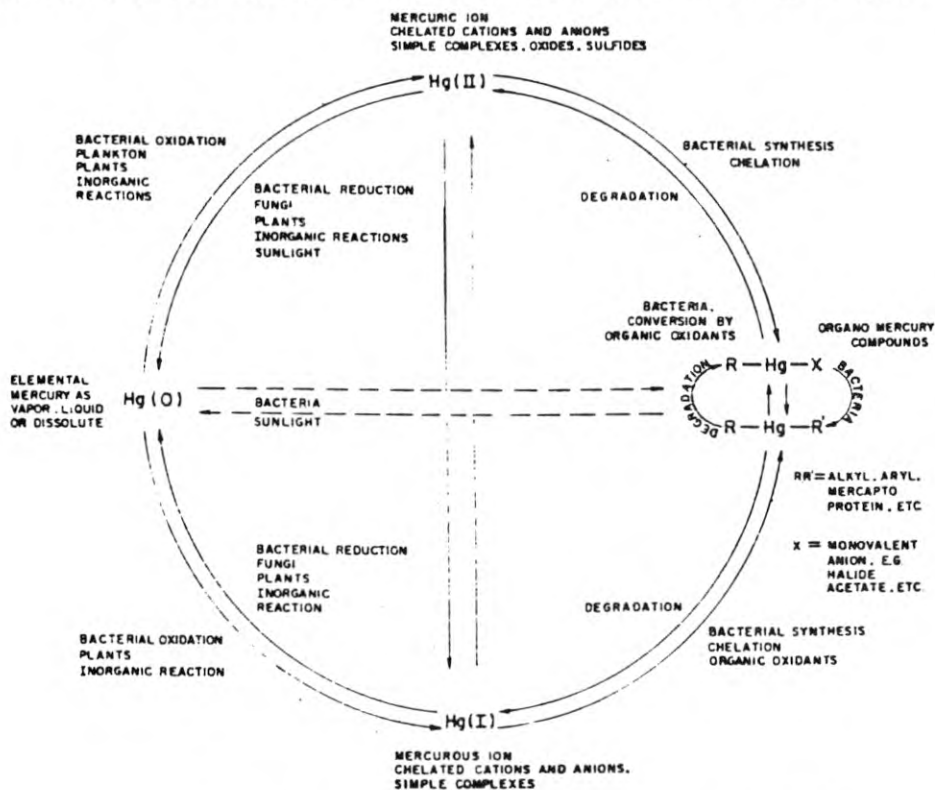
Nom	Mercuré	Chlorure mercurique	Chlorure de méthylmercure	Diméthyl-mercure
CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES				
Formule chimique [N° CAS]	Hg° [7439-97-6]"	HgCl ₂ [7487-94-7]"	CH ₃ HgCl [115-09-3]"	(CH ₃) ₂ Hg [593-74-8]"
Aspect	Métal argenté*	Cristaux blancs*	Cristaux blancs*	Liquide incolore*
Masse moléculaire (g/mol)	200,59	271,50	251,08	230,66
Point de fusion (°C)	-38	276	167-175*	-42"
Point d'ébullition (°C)	356	302	-	92"
Densité à 20°C (g/l)	13,6	5,44	4,06"	3,05"
Solubilité dans l'eau (g/l)	non miscible	68* (25°C)	0,07* (25°C)	non miscible*
Solubilité dans d'autres solvants(g/l) à 20 °C	formation d'amalgame avec les métaux	Chloroforme (1,6g/l)*	Chloroforme (> 0,37 g/l)	Chloroforme (> 1,48 g/l)
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,16 (20°C)* 36,3 (100°C)* 2300 (200°C)*	0,01 (20°C)* 15,5 (100°C)* 3720(200°C)*		6600 (20°C)"
TOXICOLOGIE				
Valeur moyenne d'exposition (VME) en µg/Nm ³	50	50 et 100#	10 et 50#	10#

" d'après catalogue MERK

* Pascal(1963)

Lewis (1993)

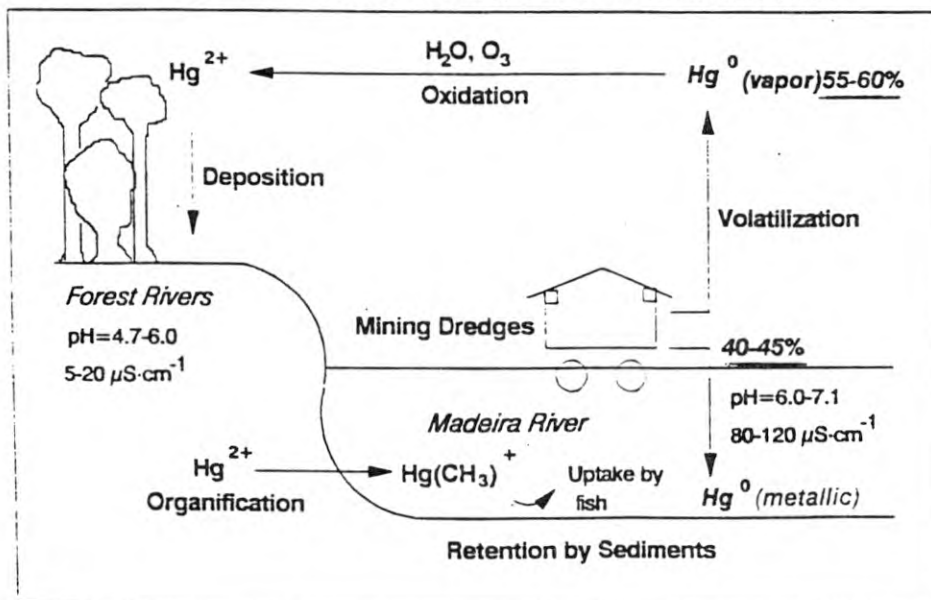
TRANSFORMACIONES DEL MERCURIO EN LA NATURALEZA



— Pathways of Mercury interconversion in nature (Jonasson, Boyle, 1972).

CICLO Y FLUJOS EN MEDIO DE MINA DE ORO

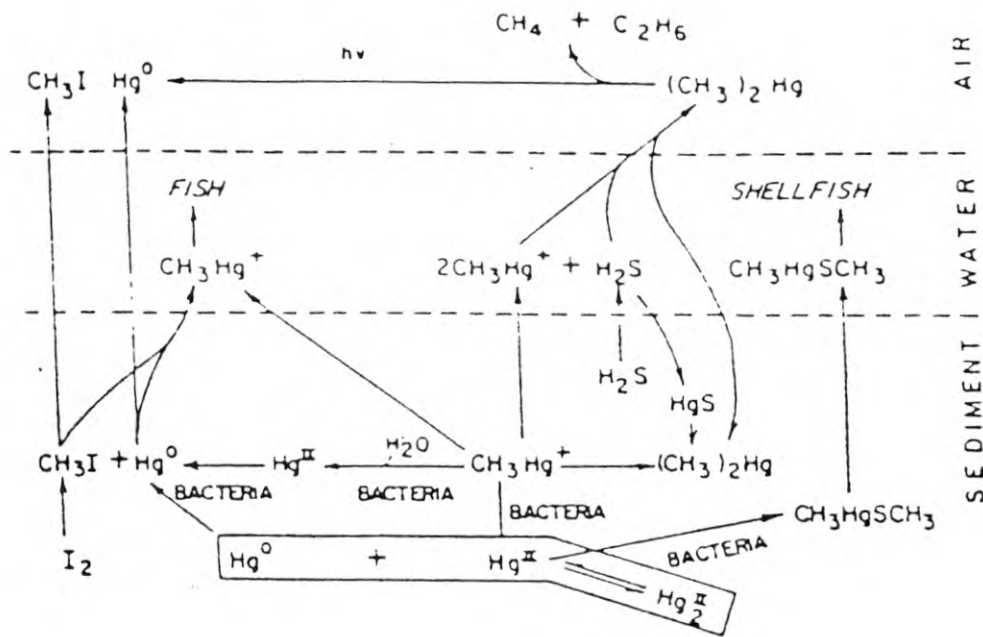
Main emission fluxes and pathways of mercury within the Madeira River ecosystem.



LOS CAMBIOS QUIMICOS Y BIOQUIMICOS EN LOS SISTEMAS ACUATICOS

La mayor parte de las transformaciones se produce en las partes superiores de los sedimentos

Hg(0) y Hg(Y), (II) -- Hg formas orgánicas que difunden hasta la columna de agua y el compartimiento atmosférico



Principales reacciones de transformaciones de las formas químicas del mercurio en medio acuático (Wood J.M., 1989)

Metilación biológica del mercurio por las bacterias presentes en los sedimentos.

Factores importantes:

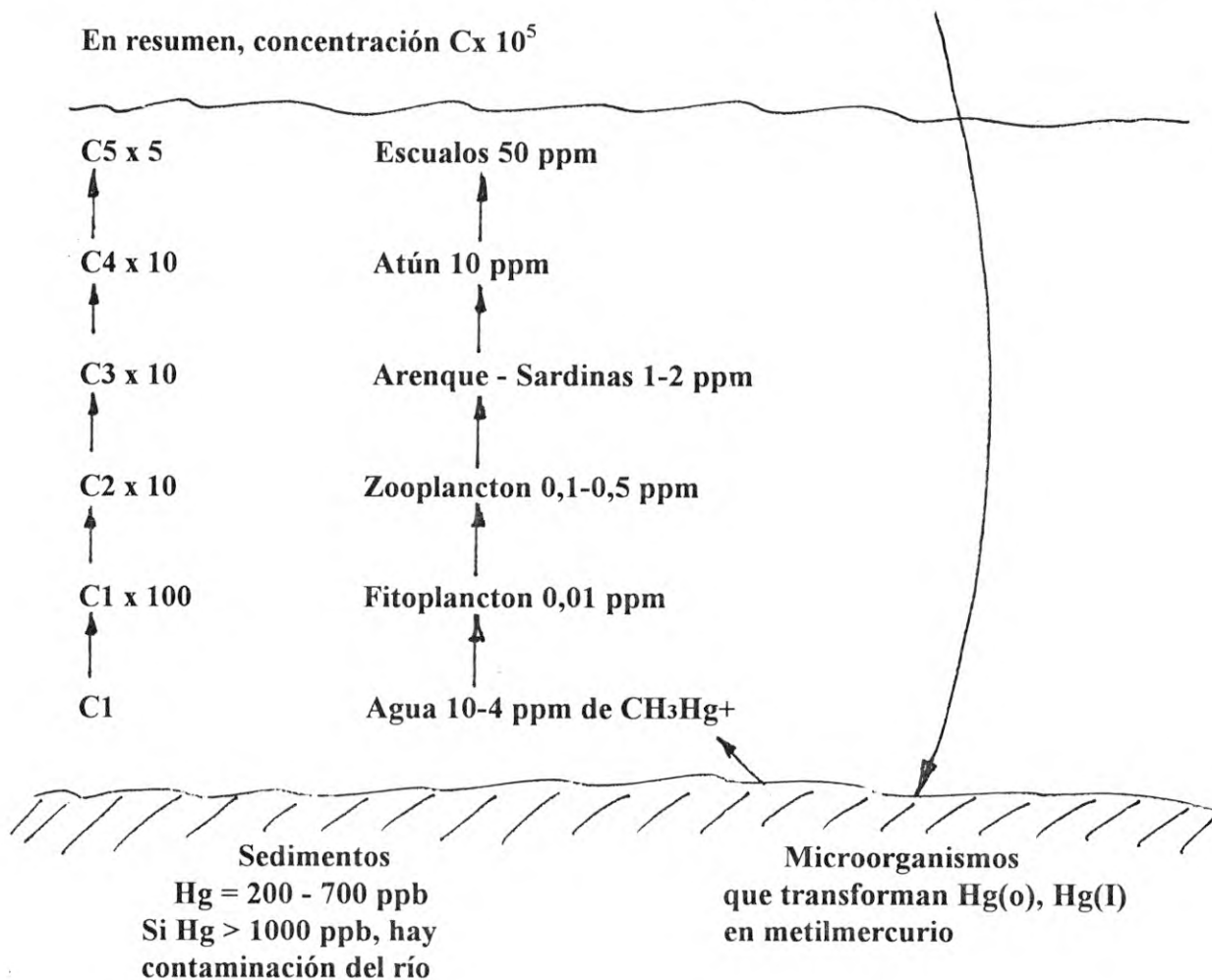
(Hg), pH (=5), rH (medio reducido), T°, % de S=, % de C

FENOMENO DE BIOACUMULACION

RECHAZO EN LAS AGUAS

Hg⁺⁺, Hg⁰, Organomercuriales

En resumen, concentración Cx 10⁵



Bioacumulación en las cadenas tróficas que produjeron el accidente de Minamata (1953 - 1960; 1500 víctimas, 150 muertos)

Hg (Minamata) = 0,1 ppb por mayor parte CH₃CHCl

CAMBIOS QUIMICOS EN AGUAS

* METILACION DEL MERCURIO EN EL FONDO DE LOS RIOS

En ríos sin aire, con sedimentos espesos, % C ↗, % S= ↗

Medio sin aire, bacterias sulforeducidas: “anaerobiose réductrice”

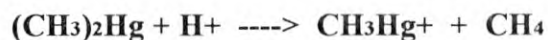


Solamente $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (sin CH_3HgCl) fijado sobre ácidos húmedos

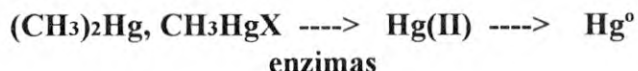
A REVERSO:

* DESMETILACION DEL MERCURIO POR BACTERIAS

Por acción de enzimas y de luz ultravioleta



Descomposición del metilmercurio



* AUMENTACION DEL MERCURIO EN LAGOS CON LLUVIAS ACIDAS

Numerosos factores de influencia:

contribución más grande de la lluvia ácida en mercurio

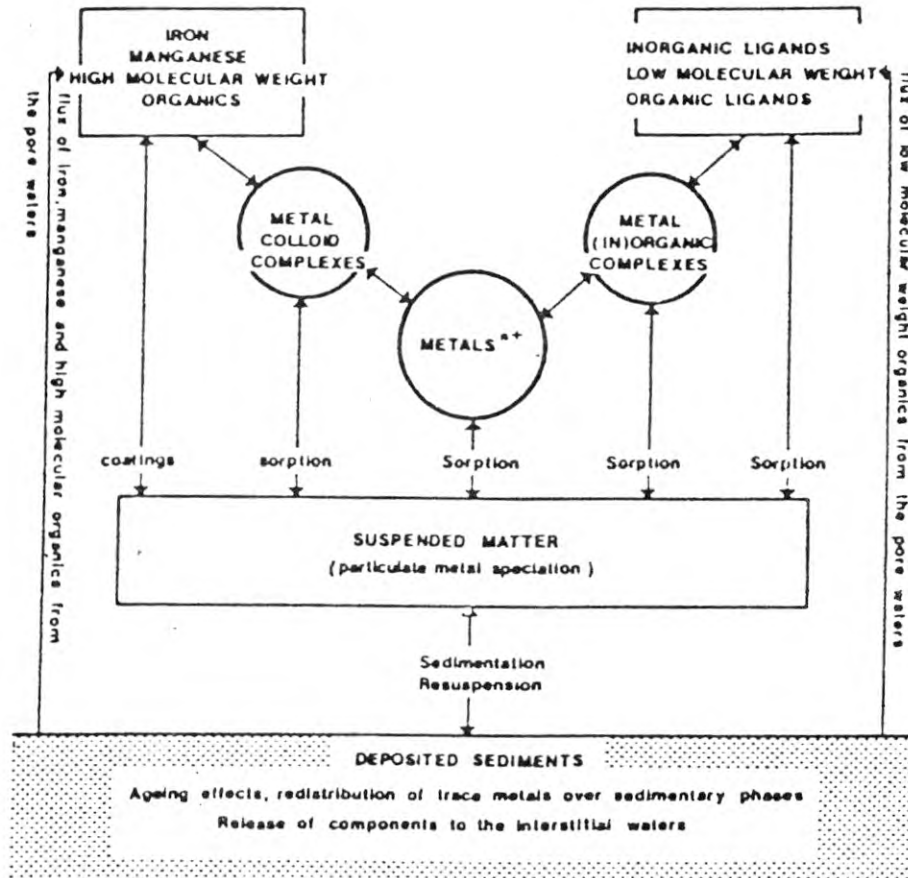
movilidad más importante de Hg del agua y sedimentos

aumento de CH_3Hg^+ , forma más rápida por la transferencia en el biotopo

ESPECIACION FISICA

DISTRIBUCION ENTRE PARTE SOLUBLE Y MOLECULAR

Filtración de las muestras sobre filtros 0,45 μm



Interacciones entre especies y formas de mercurio y las partículas y sólidos presentes en aguas;

Hg tiene una gran afinidad para los materiales en suspensión en las aguas.

En Ottawa River, más de 60% Hg total en partículas

En Tamise River, más de 90%

fijación con complejos estables sobre S-H

ácidos húmicos, fase de remanencia en los suelos y de transporte en los ecosistemas acuáticos.

ESPECIACION QUIMICA

Todas las especies presentes

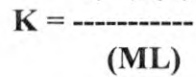
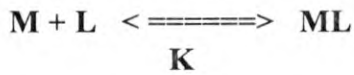
* Hg^0

* $Hg(I)$ y $Hg(II)$: cloruros, óxidos, sulfuros, complejos con

Cl^- , OH^- , $S=$ -----> inorgánicos

ácidos húmicos, fúlvicos, CN^- -----> orgánicos

(M) (L)



Ejemplo: $Hg(CN)^+$ $pK = 18$
 $Hg(CN)_2$ $pK = 16,7$

* FORMAS ORGANICAS

Especiación química se pasa:

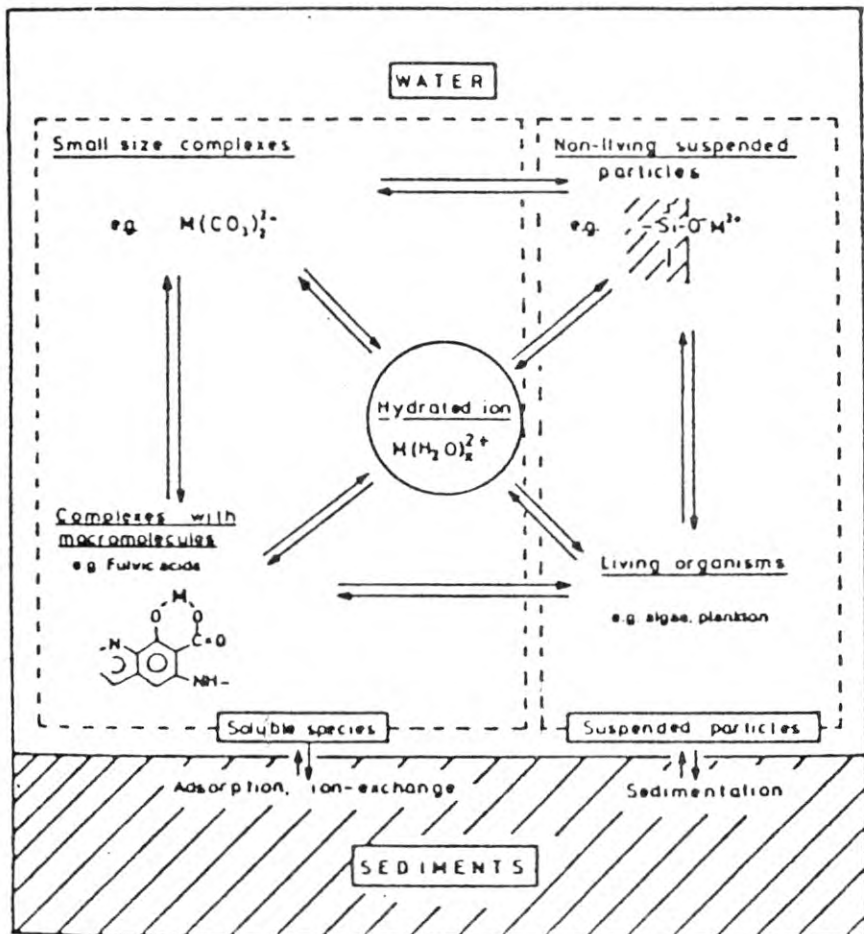
- en medio homogéneo (entre M y L)
- en medio heterogéneo, entre fases, entre partículas (sedimentos), seres vivos (ab/adsorción)

Previsiones teóricas difíciles:

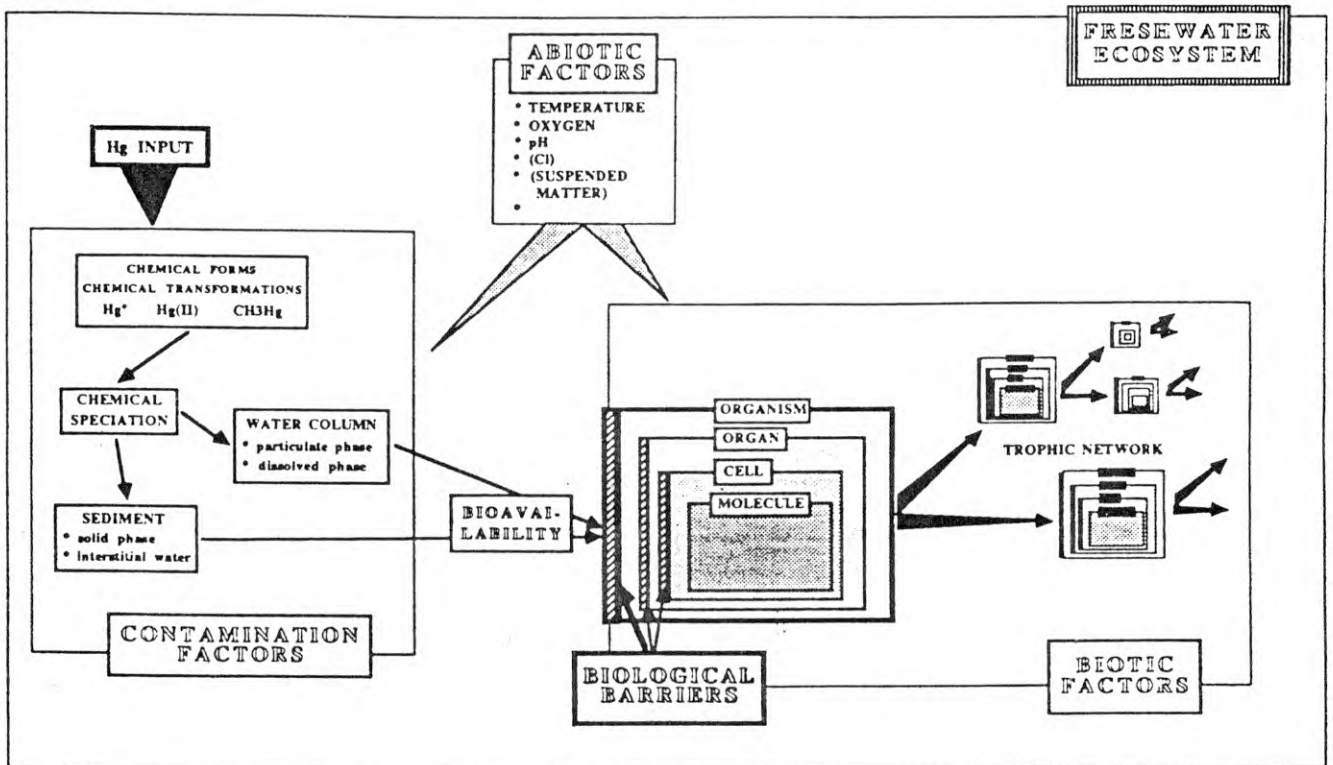
-----> constantes y medio mal conocido

Previsiones experimentales:

-----> muchas técnicas selectivas, sensibles (10^{-6} a 10^{-10} M)



FENOMENOS DE CAMBIOS, TRANSFERENCIAS Y ACUMULACION EN LOS ECOSISTEMAS ACUATICOS



Factores bióticos y abióticos (1990) sobre la contaminación de las cadenas tróficas

Análisis de las barreras biológicas con atención de la fijación de un tóxico y de sus transferencias

-----> Control de las condiciones de contacto para un ser vivo, la vía de contaminación, la forma química, las cantidades

Definición de varias toxicidades del mercurio

- Por ingestión (agua, comida)
- Por inhalación (aire)

TOXICIDADES Y VALORES LIMITES EN AGUAS, AIRE Y SUELOS

TOXICIDAD CON RESPECTO AL HOMBRE

Hg y compuestos entran en el organismo por:

vía bucal

vía pulmonar: su gran volatilidad ---> Hg⁰ forma gaseosa

vía cutánea: acumulación en riñones, hígado y sistema nervioso

VALORES DE EXPOSICION EN AIRE

Según diferentes países y organizaciones se encuentran dos tipos:

Valor medio de exposición, V.M.E.; concentración máxima de exposición durante el tiempo de trabajo. (8h/día, 40h/semana)

Valor límite de exposición, V.L.E.; concentración máxima de exposición para un período de 15 minutos

VALORES DE EXPOSICION EN μg DE Hg/Nm (Lewis, 1993)

Organismo o país	Tipo de valor	Mercurio Hg ⁰	Cloruro Mercúrico HgCl ₂	Cloruro de Metil-mercurio CH ₃ HgCl	Dimetil-mercurio (CH ₃) ₂ Hg
OSHA	VME	-	-	10	10
	VLE	-	-	30	30
ACGIH	VME	50	100	10	10
	VLE	-	-	30	30
NIOSH	VME	50	50	50	-
FRANCE	VME	50	100	-	10
(Hg) en saturación 20°C en μg de Hg/Nm ³		14160	892	-	58. 10 ⁸

OSHA: Seguridad Ocupacional t Alta Administración

ACGIH: Conferencia Americana Gubernamental de Higienistas Industriales

NIOSH: Instituto Nacional de Seguridad Ocupacional

V.L.E. << C Saturación

Las formas orgánicas del mercurio son las más tóxicas

TOXICIDADES: VALORES LIMITES

POR RESPETO AL HOMBRE

Toxicidad aguda (hasta la muerte)

- por inhalación sobre varias horas de 1 a 3 mg/Nm³
- por contacto cutáneo repetido de Hg⁰ líquido
- por ingestión de compuestos mercurícos (0,5 a 1g)

Toxicidad crónica

- el hidrargirismo profesional es consecuencia de exposición repetida al gas o polvos mercuriales
- umbral de acción: 0,1 mg/Nm³
- temblores y lesión nerviosa: 0,1 a 0,2 mg/Nm³

Ingestión máxima por semana

- Hg total < 0,3 mg/hombre (OMS)
- con CH₃HgCl < 0,2 mg
incluyendo la contribución de la comida y del agua (1/4 a 1/10 de la comida)

Concentraciones máximas admisibles en las aguas por bebida:

- CMA = 1 µg/l (CEE Europa)
- CMA = 2 µg/l (EE. UU.)

POR RESPETO A LOS MAMIFEROS Y OTROS SERES VIVIENTES

DL 50 (rata) = 40 mg/Kg (HgCl₂), 200 mg/Kg (Hg₂Cl₂)

DL 50 (perro) = 10 a 15 mg/Kg

TOXICIDADES INDIRECTAS CON RESPETO A LOS ORGANISMOS ACUATICOS

C < 0,3 - 1mg/l (peces)

C < 0,1 - 0,5 mg/l (dafnias)

CONCENTRACIONES MAXIMAS EN LAS AGUAS

EN LAS AGUAS NATURALES

Agua de baño	$\leq 0,3 \mu\text{g/l}$
Agua de mar (para la cría de conchas)	$\leq 0,3 \mu\text{g/l}$
Conservación del medio marino	$\leq 0,3 \mu\text{g/l}$

CALIDAD DE LAS AGUAS SUPERFICIALES PARA LA PRODUCCION DE AGUA DE CONSUMACION

Nivel guía	$\leq 0,0005 \text{ mg/l}$
Nivel imperioso	$\leq 0,001 \text{ mg/l}$

CALIDAD DE LAS AGUAS DE RIOS EN FRANCIA

Categorías 1A, 1B, 2: $\text{Hg} \leq 0,0005 \text{ mg/l}$

Todas las aguas sin contaminación, hasta ríos de calidad pasable, pero suficiente para las huertas y usos industriales, para aguas de consumación, solo después de un tratamiento importante

Categoría 3: $\text{Hg} > 0,0005 \text{ mg/l}$

Aguas de calidad mediocre, suficiente para irrigación, ciertos peces pueden vivir aún, pero dependen de la temperatura y caudales.

CONCENTRACIONES ADMISIBLES PARA SUELOS

En lodos residuales de ciudades, utilizados en esparcimiento sobre suelos cultivados (CEE)

CLA suelos pH 6 a 7 < 1-1,5 mg Hg/Kg MS

CLA lodos < 16-25 mg Hg/Kg MS

Cantidad límite anual que se puede introducir en los suelos cultivados, sobre una media de 10 años: 0,1 KgHg/ha/año

Valores umbrales por la clasificación de los sitios contaminados:

HOLANDA

	Tierra mg/Kg MS	Agua subterránea µg/l
Nivel de referencia	(A) 0,3	(A) 0,05
Necesita un estudio del suelo	(B) 2	(B) 0,5
Necesita una acción curativa	(C) 10	(C) 2

CANADA

Suelos: 0,1 mg/Kg Agua subterránea: 0,1 µg/l

Criterios para la descontaminación de los suelos

* para agricultura	0,8 mg/Kg MS
* para zona residencial	2 mg/Kg MS
* para zona industrial y comercios	10 mg/Kg MS

ALEMANIA

Según tipos de utilización

* utilización multifuncional	< 0,5 mg/Kg MS
* hasta tierras industriales en actividad	< 50 mg/Kg MS

Todos los valores de toxicidades están dados en mercurio total, excepto en el caso de las concentraciones en el aire.

LOS METODOS DE ANALISIS

Se pueden aplicar:

* Riqueza y cuantificación del mercurio y compuestos en agua, sólidos, partículas en suspensión, polvos, tierras, suelos, comida, vegetales o aire.

* Riqueza de formas y especies, es decir, “análisis de especiación”, trabajo de especialistas, muy caro, muy largo.

* Mayor parte de análisis sobre:

MERCURIO TOTAL

Aguas: Hg soluble + Hg sobre partículas MES
después filtración

Aire: Hg gaseoso + Hg sobre polvo
después filtración

Tierra, suelos: Hg soluble en agua y/o Hg total
después lixiviación después disolución

AFNOR NF X31 - 210

USA TCLP

US EPA

VARIAS ETAPAS DEL ANALISIS

1. Toma de muestras representativas
2. Conservación de las muestras constituidas
3. Tratamiento de las muestras antes de la medida
4. Medida de las soluciones de las muestras
5. Validación de los resultados obtenidos

ANALISIS EN AGUAS

TOMA DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS

Muestra representativa: lo más importante para la fiabilidad del resultado

- > se debe ser representativo:
 - * en calidad
 - * en el tiempo
 - * sobre el sitio investigado

- > no deben cambiar las características del agua

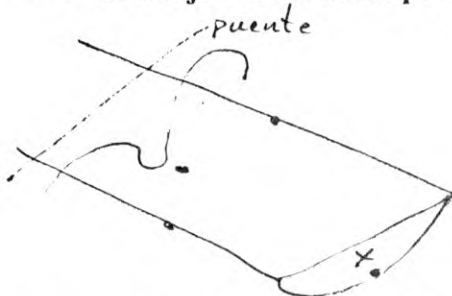
- > muestras según normalización francesa:
 - NF EN 25667 - 1,2,3;siguiendo las normas internacionales:
 - ISO 5667 - 1,2,3 (1993,93,96)
 - * programa de muestras
 - * técnicas de muestreos
 - * conservación de muestra

MUESTREO REPRESENTATIVO EN EL SITIO

EN MEDIO DE MINAS DE ORO: muestreos en ríos, canales, efluentes, lagos...

*** Muestreo de aguas superficiales:**

----> estar lejos de todas las perturbaciones al flujo



----> ponerse a media profundidad
o a los 50 cm de la superficie

. malo
x bueno

----> estudio de la calidad del agua (efluente)
ponerse río arriba y río abajo a distancia suficiente para
homogeneidad

*** Muestreo de canales y lagos:**

----> cuidado con la estratificación: tomar agua de diferentes
profundidades

*** Muestreo en aguas subterráneas y acuíferos:**

----> **indicar la profundidad de bombeado**

----> **bombeado alargado antes del muestreo**

TOMA DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS EN CALIDAD

MEDIO DE MINAS DE ORO

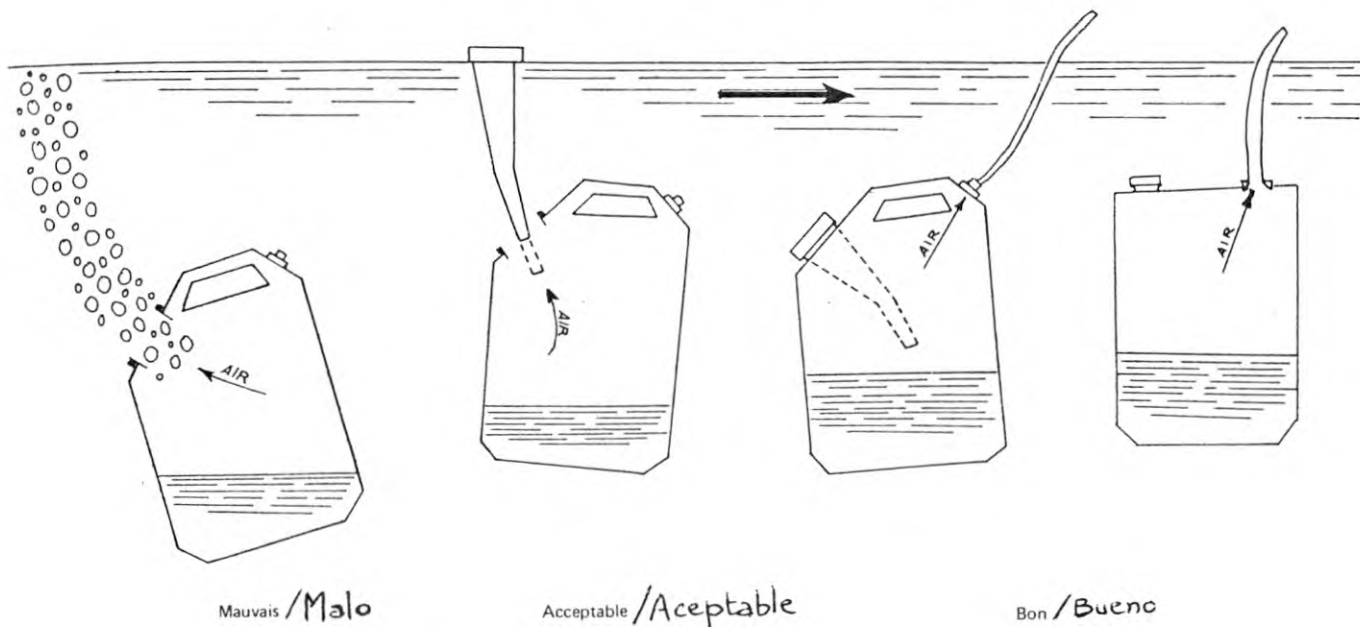
En un agua superficial

----> **cuidado con los sedimentos: no deben ser llevados en suspensión del fondo del río, en la veta de agua, muestreo de sedimentos importantes (varias profundidades)**

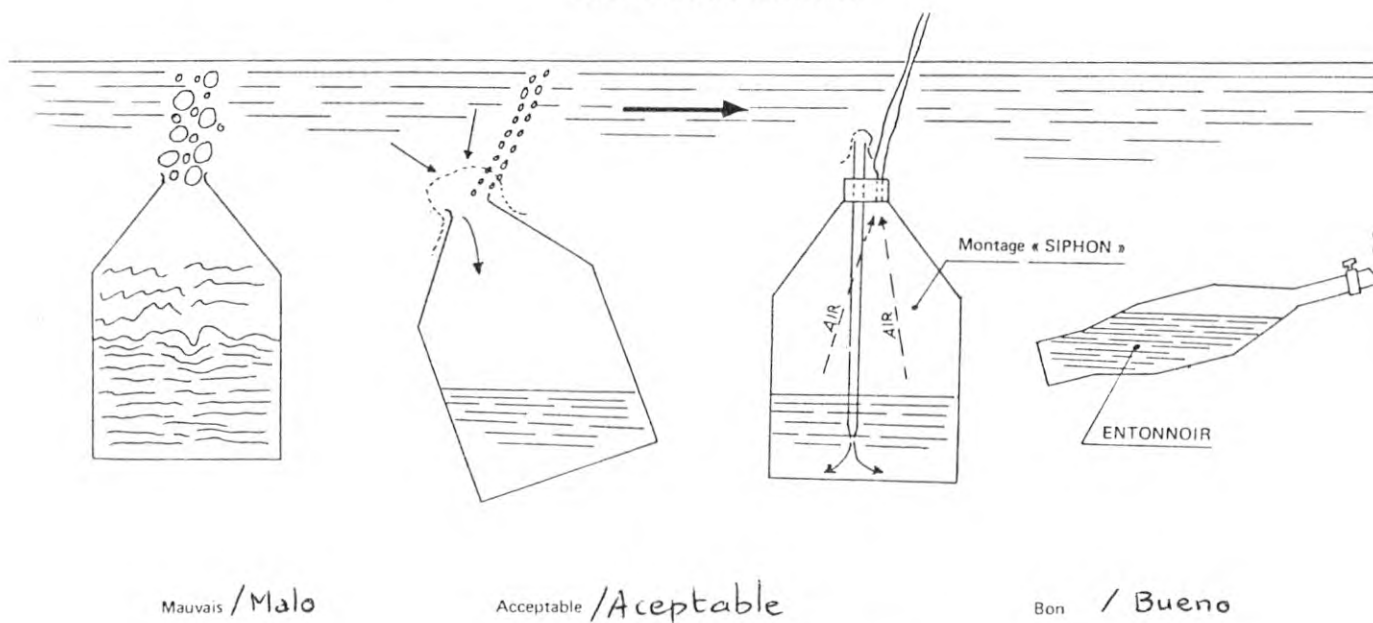
----> **cuidado con compuestos volátiles (Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$)**

----> **utilizar botellas especiales, con dos tubos, sin hacer burbujas de aire**

TECNICAS SIMPLS DE MUESTREO



Muestreo en botellón



Muestreo en botella y en embudo

TOMA DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS EN EL TIEMPO

----> **Si concentración variable: toma de muestras continuas o interrumpidas, durante el periodo de variación (24 horas máximas)**

==> **muestra media con muestras elementales: mezcla de volúmenes con ponderación, según las medidas (o evaluación) de los caudales**

----> **Para mercurio, tiempo de muestreo limitado a 24 horas (evoluciones del contenido en el frasco)**

----> **Técnica de muestreo, puede ser manual o automática:**

Aparatos de muestreo automáticos, que introducen desvíos:

*** tría de las MES**

==> **Si MES importantes prohibir las bombas “peristálticas” para Hg total**

*** pérdidas de Hg volátil**

==> **prohibir las bombas de aspiración ($p < 1$ atm), usar bombas “peristálticas” (sin vacío)**

CONCLUSION

Consejos para análisis de mercurio:

Toma de muestras manuales, con cuidado, respectiva de las heterogeneidades de las aguas (gases, MES), con mezcla de los volúmenes según caudales medidos, durante un tiempo máximo de 24 horas.

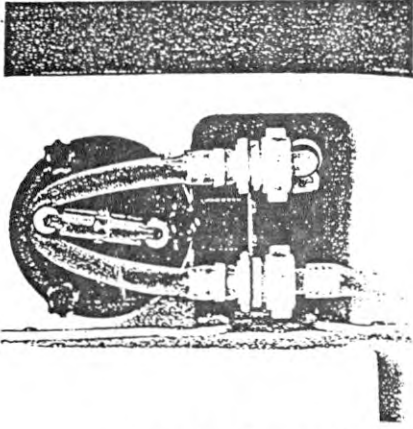
Aparatos automáticos, en el caso del mercurio, no adaptados por causa de:

- fenómenos de desabsorción de compuestos volátiles

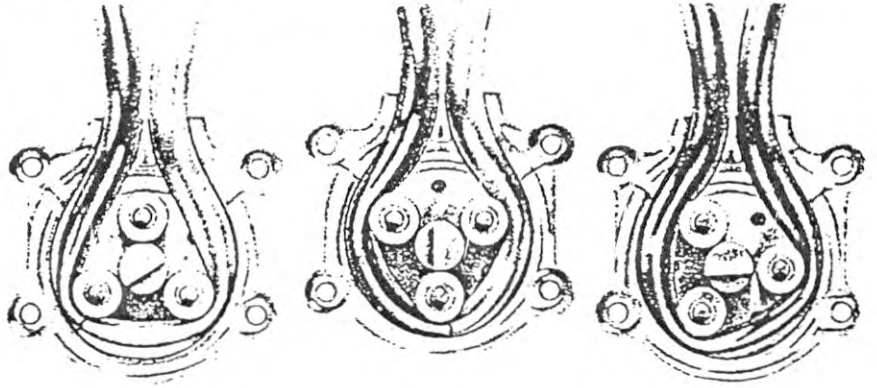
- trías de partículas en los tubos

- problemas de contaminación provenientes de los materiales con gran superficie en contacto con agua (análisis de Hg < ppb)

MUESTREO DE AGUAS

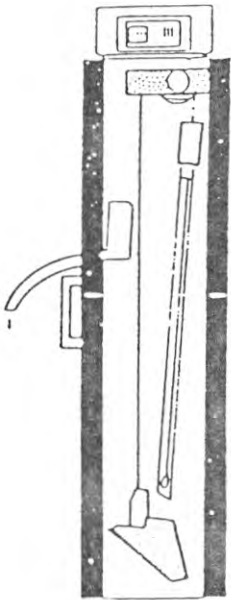


Bomba de movimiento rotativo para la circulación del agua
Con un rodillo rotativo excéntrico

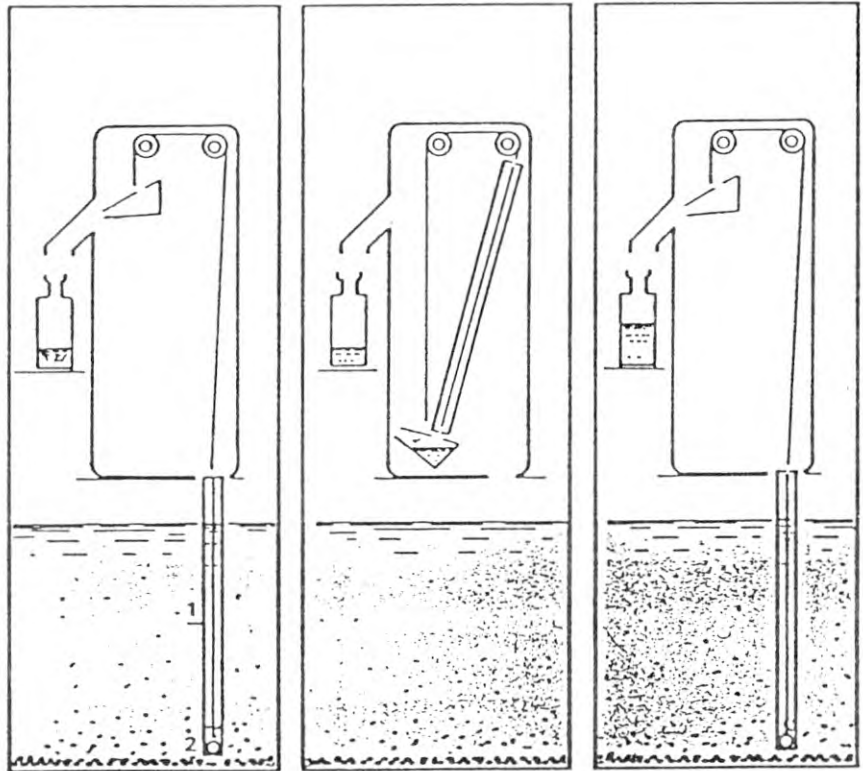


Con tres rodillos

MUESTREO DE SEDIMENTOS



Sacamuestras



Principio de funcionamiento

ANALISIS DE AGUA CONSERVACION DE LAS MUESTRAS

El muestreo no debe cambiar las características fisico-químicas del agua
tres (3) factores de estudio:

- Selección del frasco
- Modo de conservación
- Plazo de espera

Modificaciones que pueden aparecer en la muestra:

Físicas:

- Adsorción sobre MES y frasco
- Pérdidas de Hg^0 y $(CH_3)_2Hg$ en fase gaseosa

Químicas:

- Reducción química de $Hg(I)$ y $Hg(II)$ seguida de pérdida por volatilización
- Complejación de $Hg(I)$ y $Hg(II)$ con CN^- , $S=$, ácidos húmicos...
- Precipitación con sulfuros e insolubilización
- Oxidación de Hg^0 en $Hg(I)$ y $Hg(II)$

Biológicas:

- Reducción biológica de $Hg(I)$ y $Hg(II)$ seguida de pérdidas
- Metilación bacteriana de $Hg(I)$ y modificación de los equilibrios de especiación

La importancia de éstas modificaciones depende de:

- temperatura de conservación
- del plazo de espera antes del análisis
- del contenido en mercurio
- de las partículas, MES
- de otros elementos
- del frasco

ANALISIS DE AGUA CONSERVACION DE LAS MUESTRAS

I. FRASCO

*Selección de frascos: prohibidos en PE --> adsorciones muy importantes de Hg

agua de río de 50 ppb:	sin conservador: 90% de pérdidas en 40 mm 100% en 1 hora
	con conservador: 50% de pérdidas en 3 días

Usar solamente frascos de vidrio borosilicato
(menos adsorciones y sin pérdidas por volatilización)

* Limpieza del frasco: --> para limitar la contaminación por el frasco
---> usar frascos nuevos y/o limpios con gran cuidado:

HNO₃ 10% - extra puro, sin vestigio de Hg

enjuagues varios con agua simple y pura o con solución de 100 g/l
K₂Cr₂O₇ en H₂SO₄

II. CONSERVADORES:

- Muestreo de 500 ml, frasco lleno (menos pérdidas)
- Introducir conservadores en el frasco antes de la toma de la muestra:

10 ml/l HNO₃ + KMnO₄ (norma AFNOR)

o HNO₃ pH < 2

y adición de K₂Cr₂O₇ (c = 0,05% m/m)

(reactivos, HNO₃, extra-puros, sin Hg)

- Conservación a T° = 4° C, sin luz

III. PLAZO DE ESPERA

----> Preferencia: 24 horas

----> Oficialmente: 1 mes (Norma ISO 5667. 3 - Feb 1996)

NB: OTRO METODO DE MUESTREO del Hg por fijación sobre un hilo de oro

----> Necesita un aparato de análisis con disorción térmica

CONSERVACION DE LAS MUESTRAS Y PERDIDAS DE MERCURIO

Hg = 0,05 mg/l

Time after addition of 0.05 mg/l. mercury	Mercury, mg/l.	
	Unpreserved	Preserved (HAc:HClO)
Minutes		
0	0.018	0.040
15	0.010	0.040
25	0.010	0.030
40	0.006	0.030
55	0.002	0.030
²¹ / ₂₅ 145	<u>0.002</u>	<u>0.030</u>
Days		
3	0.003	0.022
5	0.001	0.021
7	NM ^a	0.019
9	0.001	0.012
12	0.001	0.010
14	NM	0.009
16	NM	0.007
19	NM	0.005
22	NM	0.002
24	NM	0.001

^a NM = None Measurable; generally equal to or less than 0.001 mg/l.

Pérdidas de mercurio aumentan con el plazo de espera

II. Loss of Mercury from Distilled Water Stored in Polyethylene Containers

Time after addition of 0.05 mg/l. mercury	Mercury, mg/l.	
	Unpreserved	Preserved (HAc:HCHO)
Minutes		
0	0.050	0.054
7	0.050	0.050
13	0.050	0.049
40	0.040	0.040
47	0.040	0.044
57	0.041	0.035
75	0.040	0.032
108	0.029	0.034
138	0.032	0.032
147	0.032	0.025
200	0.028	0.030
4h → 230	0.028	0.028
Days		
→ 2	0.005	0.004
7	NM ^a	NM

^a NM = None Measurable; generally equal to or less than 0.001 mg/l.

Hg = 0,05 mg/l

Table III. Loss of Mercury from Creek Water and Distilled Water Stored in Polyethylene Containers—Effect of Common Preservatives

Sample description	Mercury concentration in mg/l. after addition of 0.05 mg/l. mercury							
	Days 0	3	5	7	9	10	12	19
Natural water, plus								
HNO ₃	0.040	0.037	0.036			0.038	0.040	
H ₂ SO ₄	0.040	0.034	0.021			0.016	0.013	
HCl	0.041	0.040	0.020			0.013	0.013	
HCl	0.043		0.027	0.025	0.010			0.006
H ₃ PO ₄	0.040	0.034	0.015					
Distilled water, plus								
HNO ₃	0.051		0.049	0.040	0.020			0.008
H ₂ SO ₄	0.051	0.040	0.011			NM ^a	NM	
HCl	0.052	0.010	0.002			NM	NM	
HCl	0.058		0.001	NM	NM			NM

^a NM = None measurable—i.e., generally equal to or less than 0.001 mg/l.

Las pérdidas de mercurio aumentan con el plazo de espera

ANALISIS DE AGUAS

TRATAMIENTOS ANTES DE MEDIDA

POR LA MEDIDA DE Hg TOTAL: soluble y fijado sobre partículas, con todas las formas y especies químicas, orgánicas y complejas, se debe hacer:

- PREPARACION DE LA MUESTRA
- MINERALIZACION
- DESCOMPLEJACION

*** ESPECIACION FISICA DEL MERCURIO (facultativa)**

Filtración en el sitio sobre filtro sin Hg, de 0,45 µm:

----> Hg soluble / Hg sobre MES

*** MINERALIZACION Y DESCOMPLEJACION TOTALES:**

- Varios métodos con medio ácido y oxidante fuerte
- Condiciones físicas favorables: T° ebullición
(luz UV)

1) Reactivos:

para oxidación en Hg (II) . H₂SO₄ + HNO₃ concentrados
. + KMnO₄
. + K₂S₂O₈

Standard Methods (USA)
AFNOR T 90 - 113 (Francia)

+

2) Reactivos

para reducción en Hg⁰ . NH₂OH o NH₂OCl saturado/NaCl
. + Sn Cl₂

- Estas reacciones se pasan en matraz de reflujo (Microkjeldahi)
o en recipientes cerrados

- La calefacción es térmica (2h) o con micro-ondas (mn)

- Para sedimentos (0,5 g) una norma USEPA utiliza la luz UV y los reactivos: agua regia (1V HNO₃ + 2V Hcl)

COMPARACION DE METODOS DE ANALISIS

MINERALIZACION QUIMICA Y CON IRRADIACION UV

Percentage recovery of organic mercury (1 µg as methylmercury chloride) with different amounts of organic substances in the u.v. irradiation process

Organic compound added (ppm) ^a	Isopropanol	Ethanol	Methanol	Urea	Citric acid	Tartaric acid	Acetic acid
10,000	25	45	—	—	—	—	95
5,000	30	—	—	—	—	—	—
2,000	—	40	—	—	—	—	—
1,000	25	—	—	—	—	—	100
100	30	30	50	90	90	90	100
10	65	75	75	100	100	100	—
1	>90	>90	>90	—	—	—	—

^appm (v/v) for isopropanol, ethanol and methanol; ppm (w/v) for the other organics.

Percentage recovery of organic mercury (1 µg as methylmercury chloride) with different amounts of ethanol and different irradiation times

Ethanol present (ppm v/v)	Irradiation time (min)			
	1	2	5	10
1,000	30	35	55	65
100	35	50	80	85
10	70	90	100	100

Summary of data for blanks and calculated limit of detection^a

Method		Mean of blanks (µg Hg)	s of blanks (µg Hg)	n	t _{99.5}	Limit of detection (µg Hg l ⁻¹)
Chemical method	Without concn.	0.020	0.0036	19	2.88	0.10
	With concn.	0.147	0.0345	20	2.86	0.16
U.v. method	Without concn.	0.0092	0.0022	10	3.25	0.07
	With concn.	0.0387	0.0141	10	3.25	0.08

^as = standard deviation; n = number of laboratories that reported blank values that were not eliminated; t = Student's confidence coefficient for 99.5% probability, one sided.

ASTM / EPA Interlaboratory Test //ISO/TC 147 / SC-2/ WG 5 (1979)

Reproductibilidad:

Desviación relativa estándar 20 - 30 % (química)

6 - 20 % (UV)

(Hg) = 0,1 - 1 µgHg

caudal de gas 60 l/h

V muestra = 1000 ml

tiempo = 10 min

ANALISIS DE AGUAS CARGADAS DE SEDIMENTOS TRATAMIENTOS ANTES DE MEDIDA

MERCURIO EXTRAIBLE CON ACIDO

. Resultado totalmente dependiente del ácido de su concentración y del tiempo de calefacción.

. Acidos: HCl 1/2 - HNO₃ C. a T° ---> 95°

. Digestión térmica o con micro-ondas (15 min)

----> Interferencias en el caso de aguas de minas de oro:

- gran contenido en MES minerales y S²⁻, necesita más oxidantes; residuo sólido y pérdidas de Hg posibles

- muchas materias orgánicas necesitan reactivos, pero están poco solubles

. Etapa común de accionamiento gaseoso después de reducción

SnCl₂

Hg (II) -----> Hg⁰ accionado, por N₂ o aire

hasta una célula de Espectrometría de absorción Atómica (EAA) o de Emisión Atómica (EAA)

ANALISIS DE SEDIMENTOS O DE SOLUCIONES DE LIXIVIACION DEL SUELO

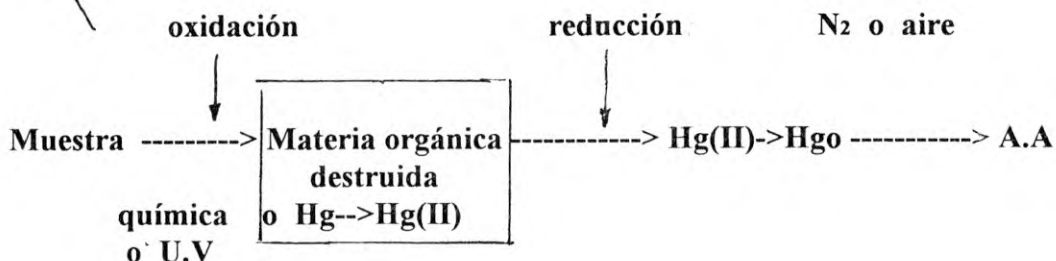
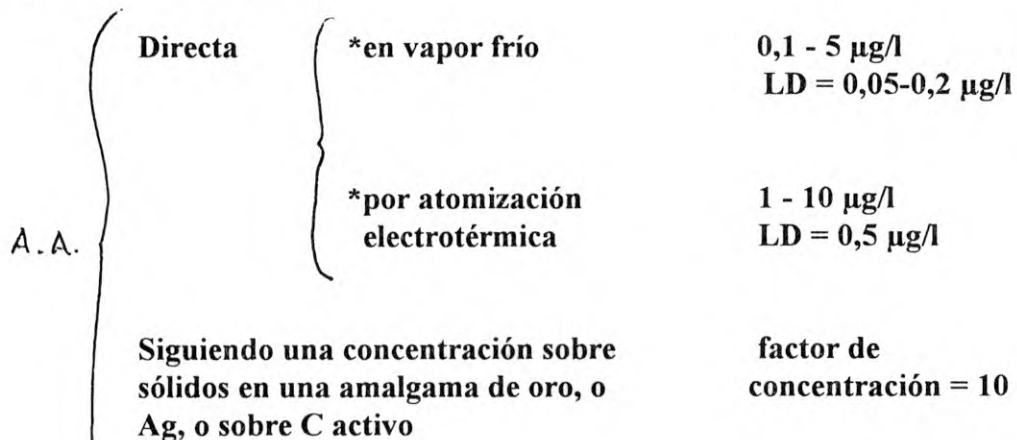
Equivalentes de aguas con muchos sedimentos

---> La mineralización con H₂SO₄ / K₂S₂O₈ / KMnO₄

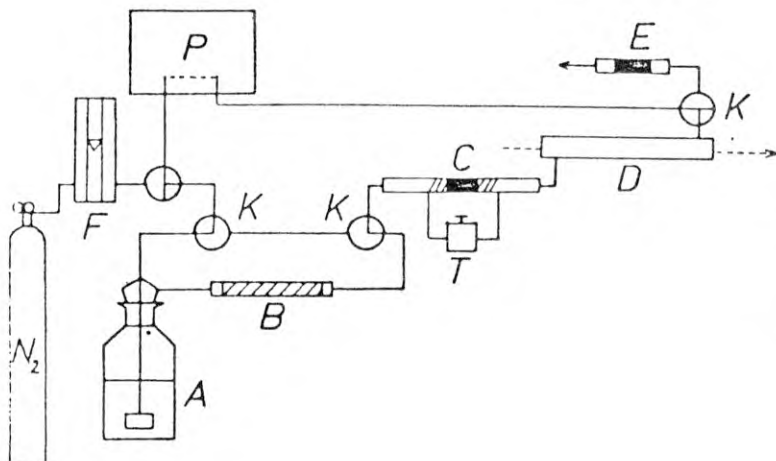
puede resultar no más que 30% de rendimiento para el monometil mercurio.

METODOS DE MEDIDA EN SOLUCION

EN LABORATORIOS



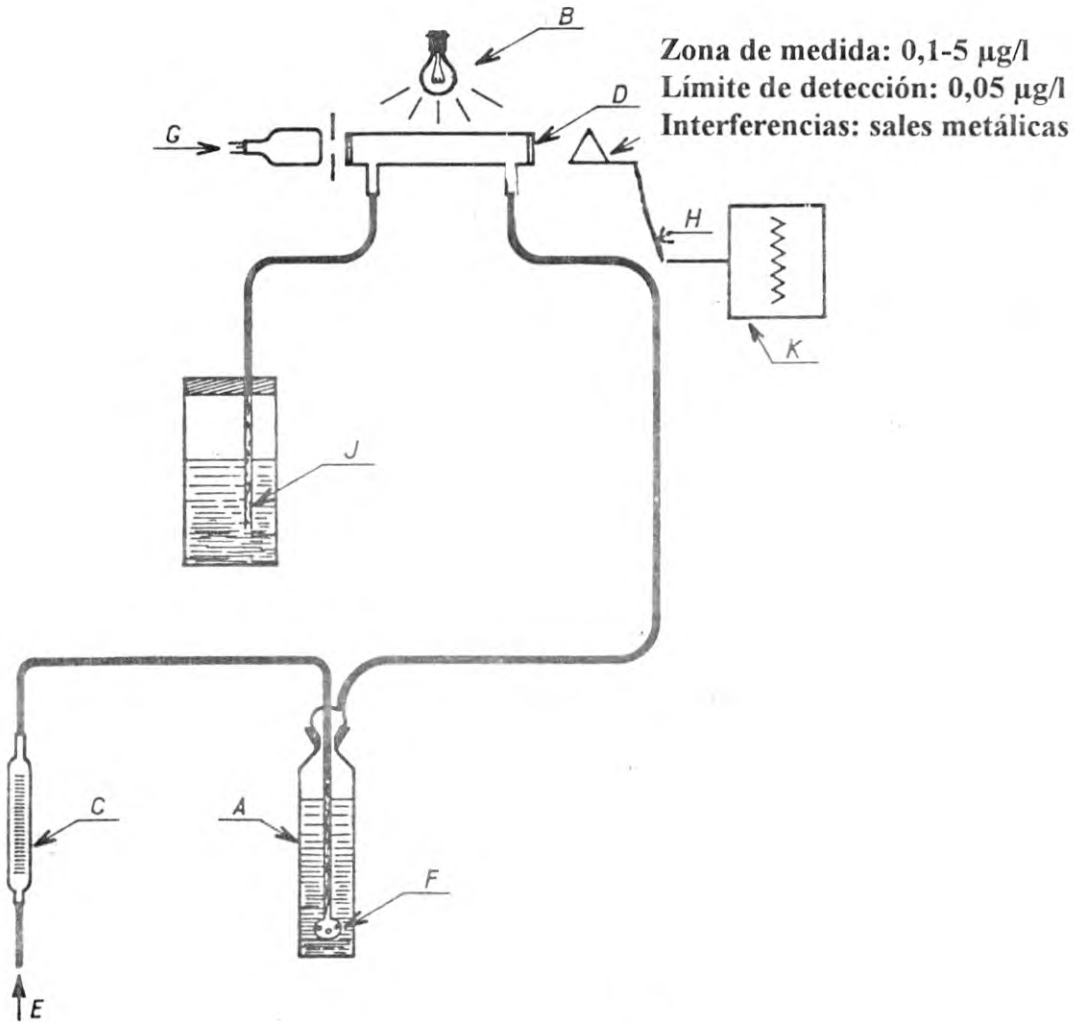
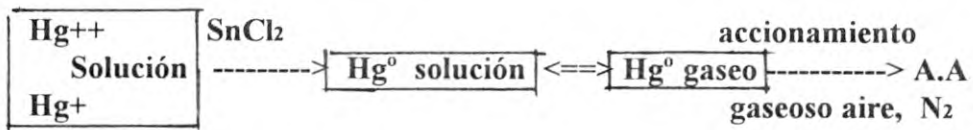
Concentración sobre sólidos



- { caudal N₂ = 0,61/mn
- { tiempo de concentración = 4mn
- { T° de calimieto = 500 °C/30 seg
- { caudal de 1 l/mn

PRINCIPIO DE BASE

De la solución obtenida por la oxidación, el mercurio está reducido y accionado por un gas inerte en un aparato de absorción atómica; la medida se hace a $\lambda = 253,7 \text{ nm}$.

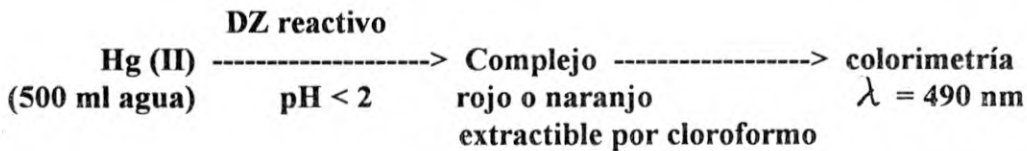


METODOS DE ANALISIS EN EL SITIO

MEDIDA USUAL: COLORIMETRIA CON DITIZONA

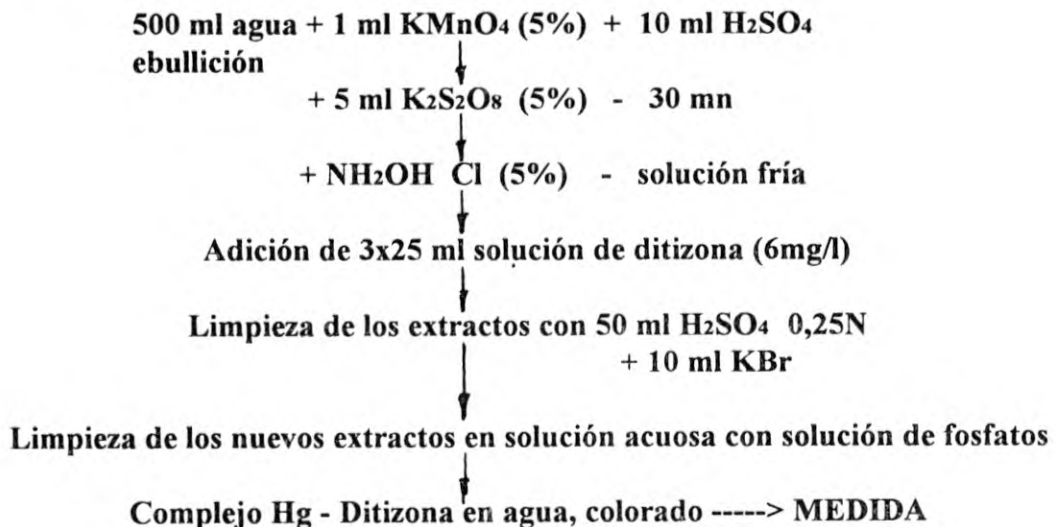
Zona de concentración 1 - 20 $\mu\text{g Hg}$
Límite de detección 0,5 $\mu\text{g Hg}$ con extracción

PRINCIPIO:



INTERFERENCIAS: Cu (I), Cu (II), Au (Y), Ag(I), en el medio de minas de oro.

TRATAMIENTO DEL AGUA ANTES DE LA MEDIDA:



METODO DE ANALISIS EN SUELOS O TIERRAS

Método de dosis del mercurio

MINERALIZACION - SOLUBILIZACION

- Introducción en un balón medido de 250 ml, a raz, puesto en un baño refrigerado de:
 - . una masa conocida (del orden de 1 g) de desecho bruto,
 - . 10 ml de HNO_3 concentrado superpuro (+ agitación),
 - . 10 ml de H_2SO_4 concentrado superpuro (+ agitación),
- el balón es puesto bajo un refrigerante ascendente, sobre una placa caliente, la mezcla es mantenida en ebullición durante 1 hora,
- después del enfriamiento, el refrigerante es lavado con agua bipermutada, después 50 ml de una solución saturada de KMnO_4 ,
- después de una noche de mineralización a temperatura ambiente, en los frascos medidos y tapados, reducción del exceso de permanganato por una solución de cloridrato de hidroxylamina a 12% y complementado a la línea de medida con agua destilada.

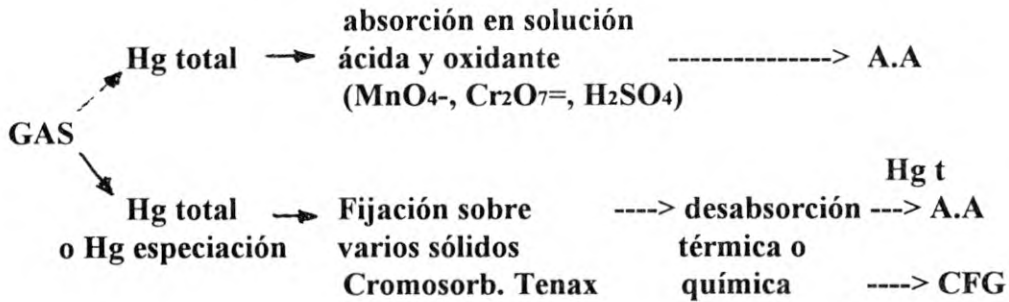


ANALISIS DE LA SOLUCION

- Normas AFNOR T 90 - 113 o T 90 - 131 (métodos por espectrometría de absorción atómica sin luz)

ANALISIS EN GAS Y VAPORES

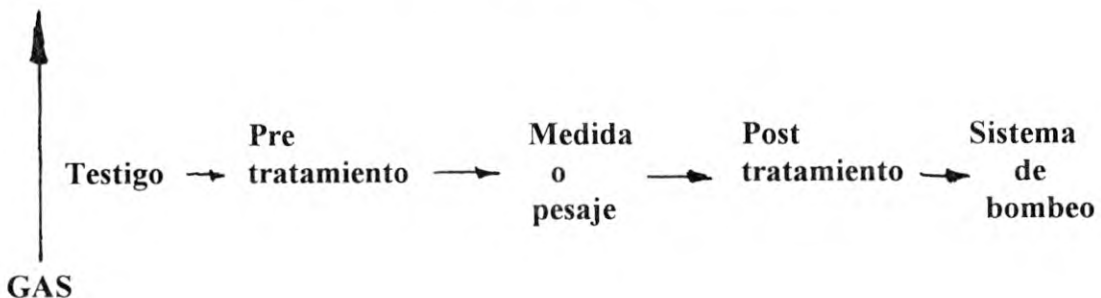
MUESTREO



MEDIDA

- > como soluciones para Hg total (AA)
- > en cromatografía en fase gaseosa para especiación o en AA después desabsorción selectiva.

Esquema de una cadena de prelevantamiento



ANALISIS EN GAS

RENDIMIENTO DE ABSORCION EN SOLUCIONES

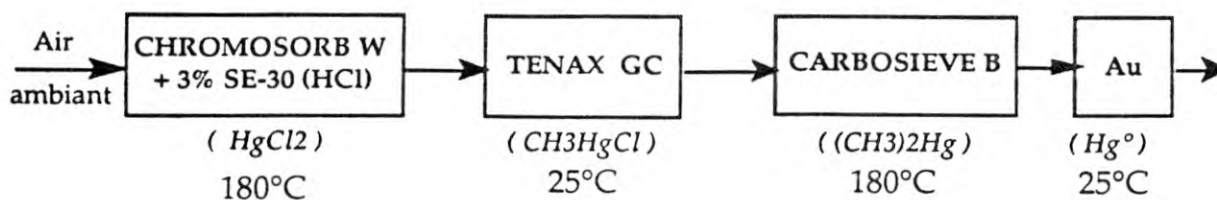
Efficacité d'absorption du mercure par barbotage dans différentes solutions

Type de solution	Composés étudiés	Efficacité en %	Conditions expérimentales	Références bibliographiques
H ₂ O	HgCl ₂	99	[Hg] = 10 à 10.000 µg/Nm ³ T = 20 °C d = 1 l/min	Metzger, 1987
	Hg°	non retenu		
HCl (pH = 1)	HgCl ₂	99		
	Hg°	non retenu		
K ₂ S ₂ O ₈ (milieu HNO ₃)	Hg°	retenu		
	HgCl ₂	retenu		
K ₂ Cr ₂ O ₇ (milieu HNO ₃)	Hg°	99 à 100	25 à 500 ng, T ambiante d = 3 l/min	Henriques, 1975
	CH ₃ HgCl	96 à 100	90 à 12.000 ng, T ambiante d = 3 l/min	
	(CH ₃) ₂ Hg	3 à 4	15 à 6.500 ng, T ambiante d = 3 l/min	
KMnO ₄ (milieu H ₂ SO ₄)	Hg°	> 99	[Hg] = 10 et 70 µg/m ³	Shendrikar, 1983
(NH ₄) ₂ SO ₄	Hg°	27	T = 20-25 °C	
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + AgNO ₃ (sol. fraîche)	Hg°	> 99	d = 1 l/min	
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + AgNO ₃ (sol. 48h)	Hg°	73		
H ₂ O ₂	Hg°	20		
H ₂ O ₂ (milieu HNO ₃)	Hg°	18		
KMnO ₄ (milieu H ₂ SO ₄)	Hg°	> 99		

T = température de piégeage en °C.
d = débit du gaz vecteur en l/min.

ESPECIACIÓN EN GASES PRINCIPIOS Y SUS CARACTERÍSTICAS

: Spéciation du mercure d'après Schrøeder (1984)



: Domaine de validité de la méthode de spéciation du mercure.

Espèces mercurielles	Limite de détection en μg de Hg/Nm ³	Domaine de concentration en μg de Hg/Nm ³	Pourcentage d'incertitude à 95 %
HgCl ₂ *	3	40 à 270	3 à 12 %
CH ₃ HgCl	3	48 à 420	2 à 6 %
(CH ₃) ₂ Hg*	3	53 à 417	3 à 4 %
Hg ⁰	3	38 à 205	< 4 %

* HgCl₂ et (CH₃)₂Hg ne peuvent être présents en même temps. (M.H. Terribile:1996)

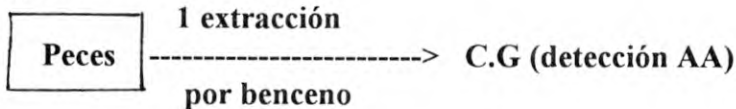
ANÁLISIS EN SÓLIDOS CON ESPECIACIÓN

MUESTREO Y CONSERVACIÓN : en botellas de vidrio, T = +4°C, plazo de espera corta

3 ETAPAS -> extracción del medio
 -> separación de las varias formas
 -> detección de cada una

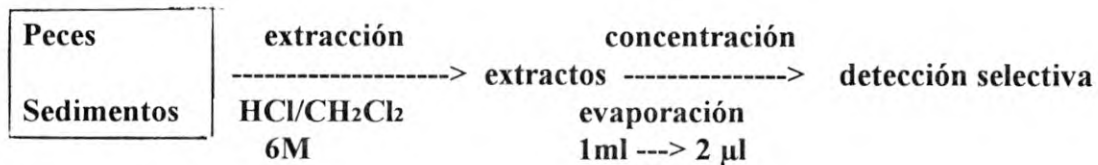
=> Numerosos métodos

Ejemplo 1:



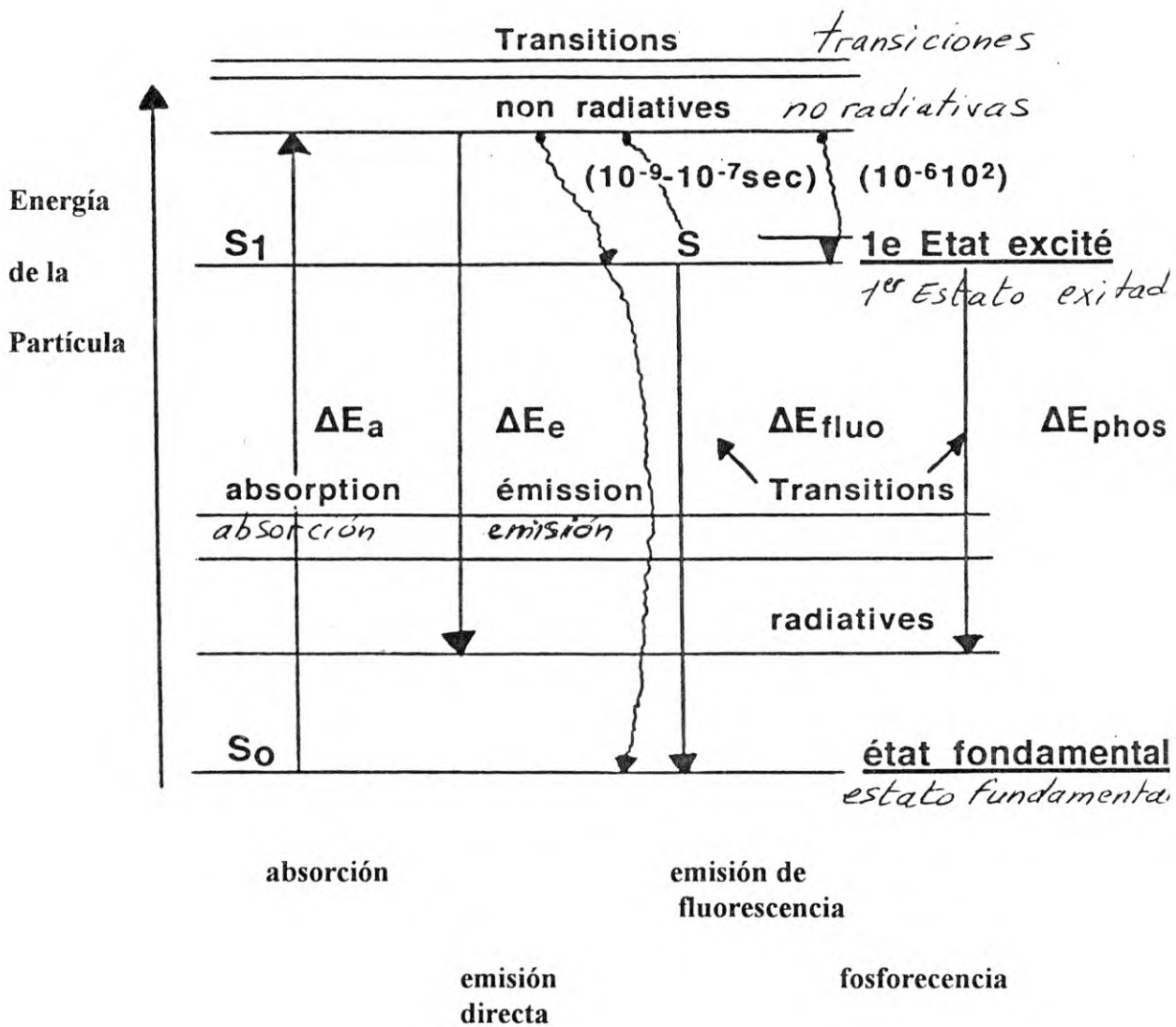
m = 0,5g --> LD = 0,04 ppm con rendimiento de 90-95%
(cloruro de etilmercurio o dimetilmercurio)

Ejemplo 2:



Características diferentes según métodos y sus etapas
(Límites de Detección- RSD %)

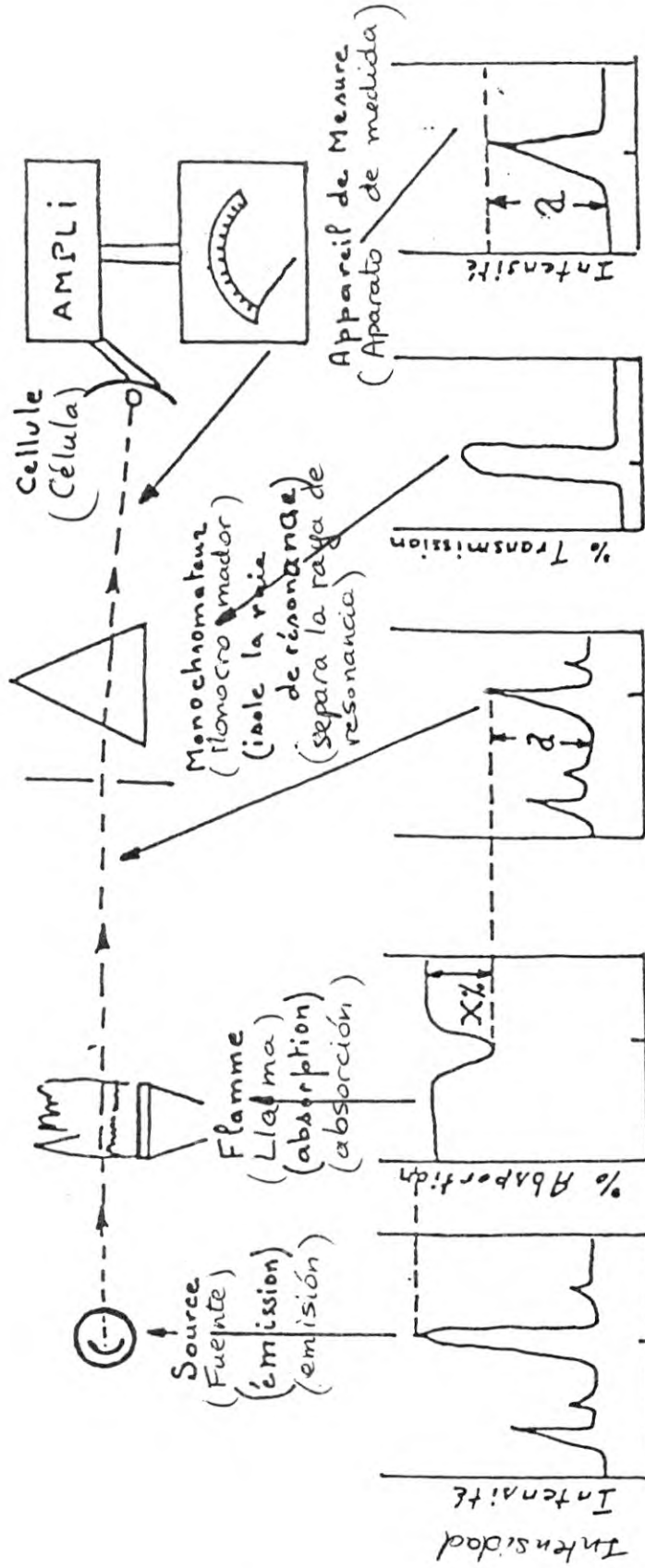
Calibración con materiales de referencia: aguas - barro - sedimentos - polvos-
tierras - tejidos vivos
(CCE / BCR / DGXII)



Diferentes modos de espectroscopias

Principe de l'absorption atomique

Principio de la absorción atómica



Spectre de l'élément à doser

Espectro del elemento a dosar

$$a = (1 - X) \gamma$$

γ = amplitude de résonance.
 (γ = amplitud de resonancia)

**ESPECTROMETRÍA
DE ABSORCIÓN ATÓMICA
S.A.A**

PRINCIPIO

**Aplicación de la ley de Beer-Lambert
sobre aditividad**

$$\text{D.O.} = \log \frac{I_0}{I} = k.l.c.$$

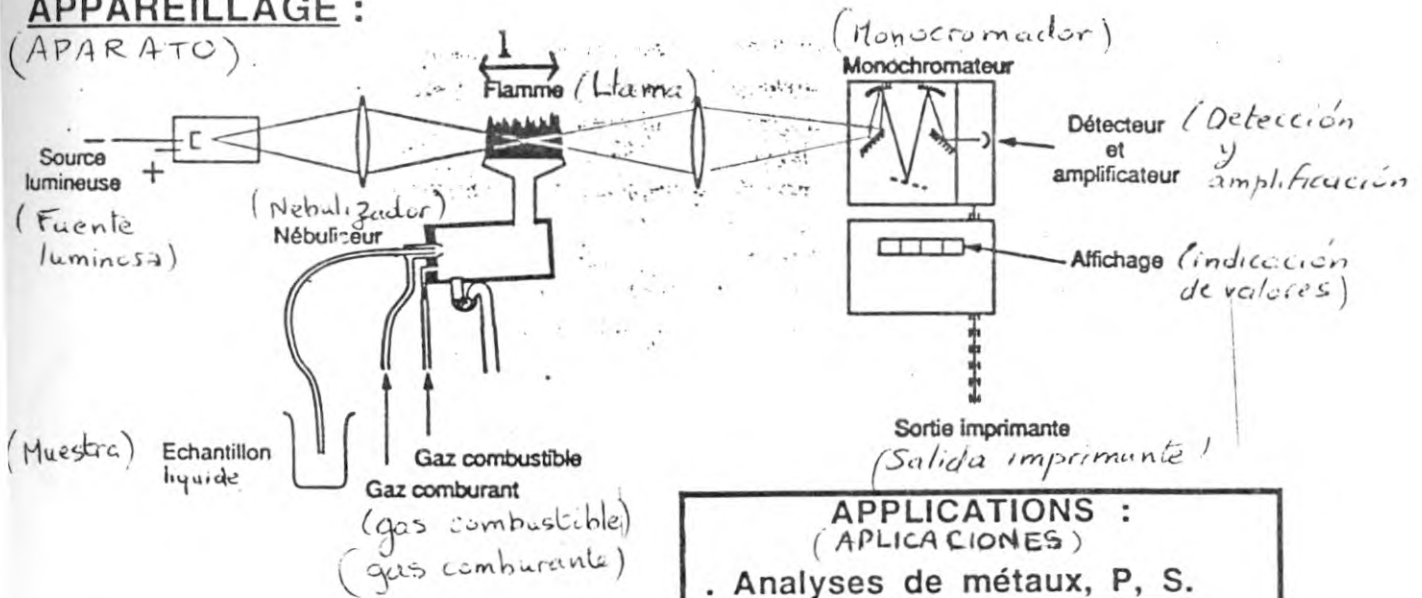
**k = coeficiente de absorción
(λ)**

**f (probabilidad de transición
a la longitud de onda λ)**

APARATO:

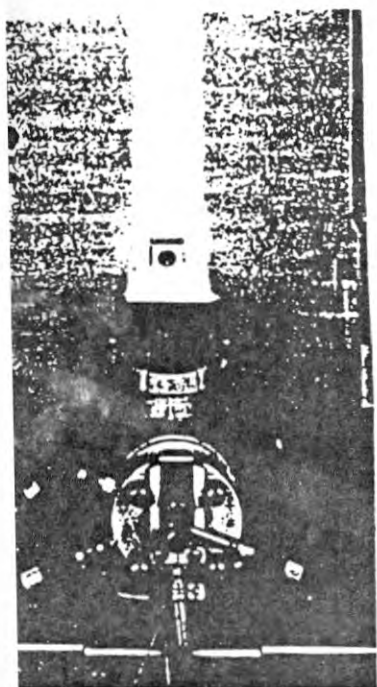
APPAREILLAGE :

(APARATO)

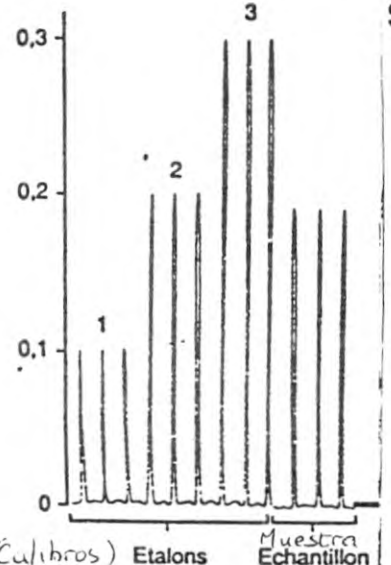
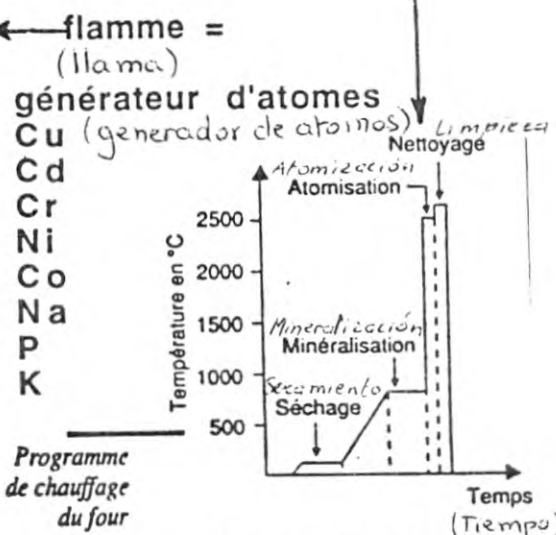


APPLICATIONS :
(APLICACIONES)

- . Analyses de métaux, P, S.
- . Etalonnage (calibración)
- ou (o) . Ajouts dosés (Adiciones dosadas)

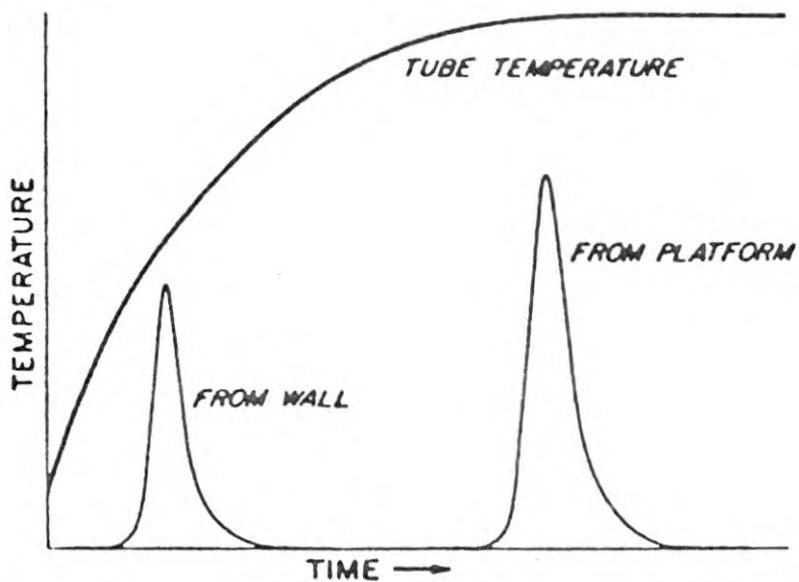
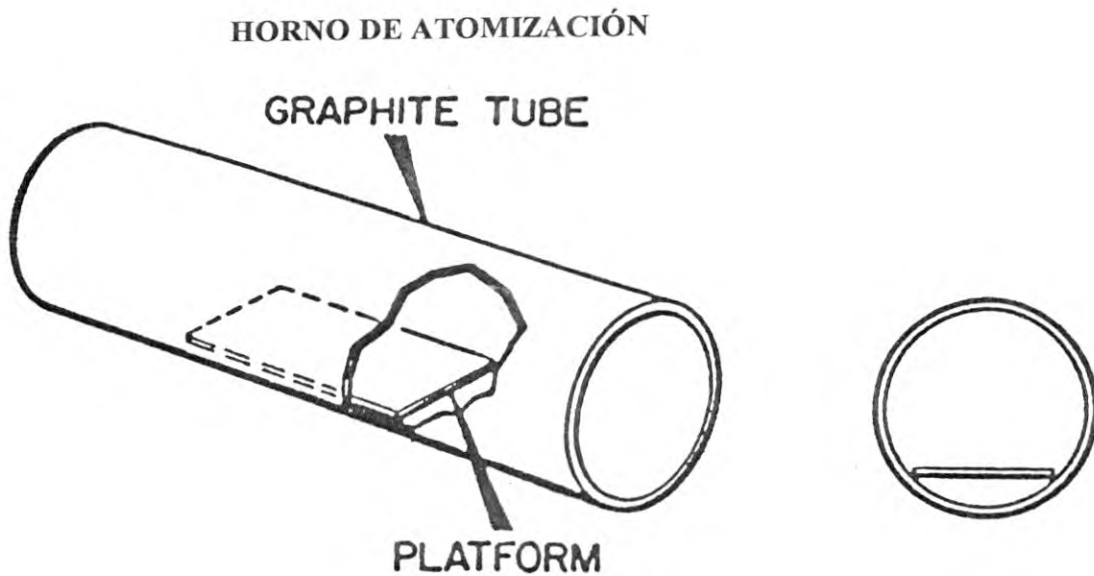


Systèmes atomiseurs : → générateur d'hydrures → P
atomizadores → generator de hidruros → S
A
H
S



Traces (mg/l)
Trazas)

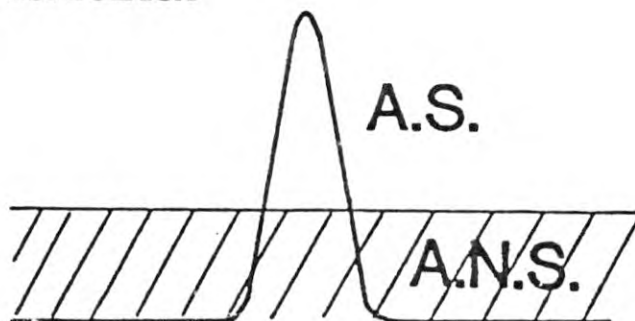
(Programa de calentamiento del horno) → Four électrothermique → ultra-traces (µg/l)
(Horno electrotermico) (ultra-trazas)



Volatilization from the wall and from the L'vov Platform.

MÉTODOS DE CORRECCIÓN

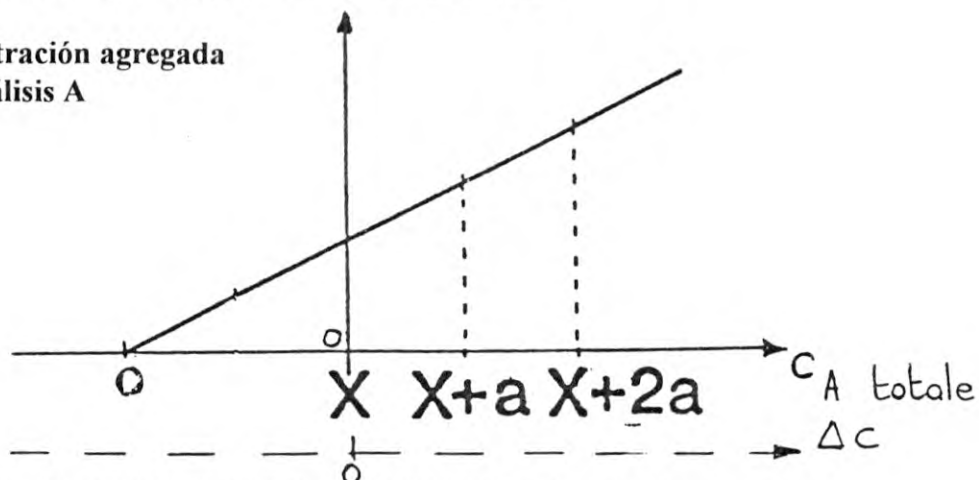
ABSORCIÓN NO ESPECÍFICA



Lámpara deuterio, hidrógeno, yodo, zirconium, o efecto Zeeman

MÉTODO DE LAS ADICIONES DOSIFICADAS

a: concentración agregada del análisis A



MÉTODO DEL TIPO STANDARD INTERNO $I \neq A$

Una adición de un elemento I a una concentración C_i conocida y recalculando las concentraciones C_A por informe en este.

EL CIANURO

Autor: Mdme. ROULPH Colette
Escuela de Minas de Alés (Francia)-1996

LAS FORMAS QUIMICAS

(HCN ácido ligero $pK_a = 9,2$

(Ion CN^- : $C = N :$

Forma libre: es "donador de electrones":

---> reacción con "aceptadores de electrones"
(cationes metálicos)

Los cianuros están presentes en:

CIANUROS SIMPLES

CIANUROS COMPLEJOS, DOBLES O MIXTOS

1. Cianuros simples

A $(CN)_x$ - cianuros alcalinos o alcalinotérreos

M $(CN)_x$ - cianuros metálicos

2. Cianuros complejos, dobles

Ay M $(CN)_x$ A = alcalino

 M = metal

M = Fe, Cd, Cu, Ni, Zn, Ag, Pb, Au, etc...

3. Cianuros complejos mixtos

$[Fe(CN)_5 \cdot SO_3]^{3-}$, $[Fe(CN)_5 Cl]^{3-}$

4. Grupos principales que existen:

. $[M(CN)_6]^{3-}$ con M = Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(III)

. $[M(CN)_4]^{2-}$ con M = Zn(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II)

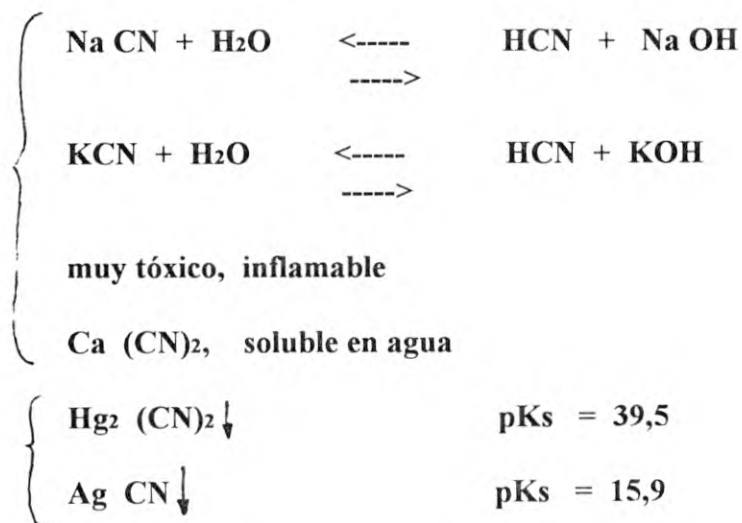
. $[M(CN)_2]^-$ con M = Ag(I), Cu(I), Au(I)

. $[M(CN)_4]^{3-}$ con M = Ag(I), Cu(I)

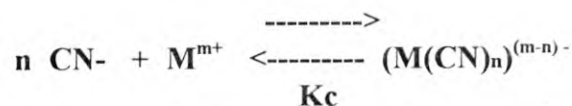
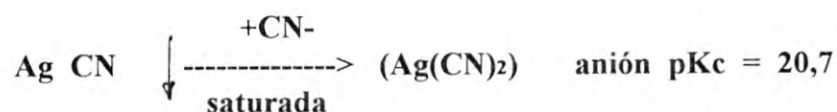
FORMAS QUIMICAS

SOLUBILIDAD - COMPLEJIDAD

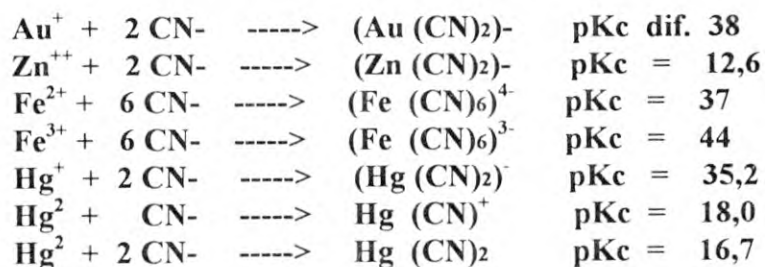
Cianuros simples:



Reacción de complejidad:



pKc grande -----> complejo muy estable



TOXICIDAD

POR 3 VIAS:

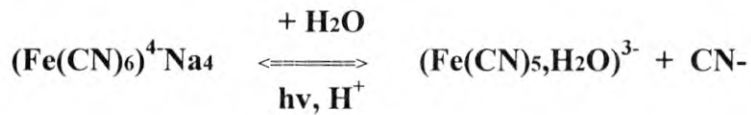
- Inhalación por el aire
- Absorción cutánea (cuidado con llagas)
- Ingestión por agua, comida

DEPENDE DE LA SOLUBILIDAD:

----> complejos de Ni^{2+} , Co^{2+} , Au^+ , Ag^+ , poco disociados
====> poco tóxicos

-----> complejo de Fe^{3+} , no disociado
====> no tóxico

DEPENDE DE LA ESTABILIDAD Y DISOCIACION DEL COMPLEJO



de alcalino ==> soluble

FACTORES DE INFLUENCIA:

pH, LA LUZ (UV), MES, tiempo, bacterias, catalizadores:
 Mg(II) , Hg(II) ==> sus sales en la disociación

EN EL MEDIO AMBIENTE,

LOS COMPLEJOS NO FIJAN EL CIANURO TAN

FUERTE QUE LO PUEDE INDICAR LA CONSTANTE

P_{kc}

VALORES LIMITES ADMISIBLES

1. EN AIRE:

Toxicidad aguda y muerte rápida:

VME = 5 mg/Nm³ (EE.UU., Francia)

2. EN AGUAS:

*Toxicidad de NaCN / dafnias CL50 (24h) = 1,5 mg/l
 / peces CL50 = 0,45 mg/l

* Toxicidad de KCN / dafnias CL50 (24h) = 3 mg/l
 / peces CL50 = 0,6 mg/l

* VALOR LIMITE EN RIOS, AGUAS SUBTERRANEAS:

10 µg/l (Francia, 1986; EPA, 1989)

* CRITERIOS DE CALIDAD:

AGUAS PARA TRATAMIENTO DE POTABILIZACION:

Nivel umbral CN totales < 50 µg/l

AGUAS POR CONSUMO:

CN libres < 50 µg/l

AGUAS DE RIOS (4 clases):

1A, 1B, 2 --> CN < 0,05 mg/l excelente - pasable

3 --> CN > 0,05 mg/l mediocre

CRITERIOS DE CLASIFICACION DE SUELOS

SUELOS Y SITIOS CONTAMINADOS:

Nederlands

Tierra (mg/Kg MS)

A	CN libres	1	CN totales	5
B	CN libres	10	CN totales	50
C	CN libres	100	CN totales	500

Aguas subterráneas

A	CN libres	5	CN totales	10
B	CN libres	30	CN totales	50
C	CN libres	100	CN totales	200

A = Nivel de base

B = Necesita un estudio

C = Necesita una acción curativa

Canadá:

- Criterios de evaluación:

	Tierra mg/Kg MS	Agua µg/l
CN libres	0,25	40
Cn libres	2,50	40

- Valores umbrales por diferentes usos:

	Tierra mg/Kg MS	
Agricultura	CN libre = 0,5	CN total = 5
Zona de residencia	CN libre = 10	CN total = 50
Zona comercial e industrial	CN libre = 100	CN total = 500

LOS CIANUROS CN-

FORMAS:

- Iones libres CN-
- Complejos cianurados metálicos, más o menos estables
- Iones minerales próximos: SCN⁻, CON⁻
- Nitritos orgánicos R - CN

ESTABILIDAD / DISOCIACION DE LOS COMPLEJOS



Kc = f (condiciones del medio: pH, concentración/dilución, otros complejos)

MODOS DE DISOCIACION DE LOS COMPLEJOS

- . dilución --> disociación de algunos complejos
- . alcalinización --> disociación de algunos complejos
- . descomplexantes: liberación de CN⁻ a partir de ciertos complejos metálicos
- . difusión: con ligera acidificación, disociación de ciertos complejos alcalinos --> "CN-libres" NF T 90 - 108
- . acidificación y entrenamiento gaseosos: descomplexación de complejos intermedios --> "CN-liberables", WAD
- . acidificación y destilación bajo corriente gaseosa: descomposición de complejos estables --> "CN totales" NF T 90 - 107
- . oxidación: destrucción de los cianuros

CIANUROS: LOS ANALISIS

- METODOS DE DOSIS: midiendo CN^- libre

- . Colorimetrías (diversos reactivos) norma T 90 - 108
- . Ionometría al electrodo específico (seguimiento continuo)
- . Cromatografía iónica: separación sobre resina aniónica
- . Volumetría: titulación en AgNO_3 (después concentración)

- METODOS DE ANALISIS RECONOCIDOS:

- * "CN- libres" : AFNOR T 90 - 108 Microdifusión - colorimetría
- * "CN- fácilmente liberables" : ISO 6703/2 (1984) para autovigilancia
WAD DIN 38045.D13 (Res. 1/3/1993)

Entrenamiento gaseoso en frío, a $\text{pH} = 4$, con EDTA ET Zn reductor durante 4 horas.

---> equivalentes a los cianuros sumidos en la cloración (alcalinos, HCN, alcalino-térreos, y complejos de Zn, Ag, Ni, Cd, Cu) (excluyendo: complejos de Co y Fe, nitritos, CON, CNS, CNCl y complejos de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$)

- * "CN- totales" ISO 6703.1 (1984) - AFNOR T 90 - 107

Calentamiento con H_2SO_4 y catalizador después el entrenamiento gaseoso (2h)

--> (excluyendo: R-CN, CNO, CNS, CNCl)

AFNOR T 90 - 107 }
DIN } diversos catalizadores
ASTM }

- | | |
|--|-------------------|
| * CN totales por destilación | ASTM.D 2036.82.A |
| CN oxidables por $\text{Cl}_2(\text{CN})$ después de destilación | ASTM.D 2036.82.B |
| CN disociables en medio ligeramente ácido | ASTM.D. 2036.82.C |
| CN oxidables por Cl_2 sin destilación | ASTM.D. 2036.82.D |

MUESTREO Y CONSERVACION

- EVOLUCIONES POSIBLES:

- . Pérdidas en fase vapor ----> HCN
- . Oxidación (biológica)
- . Complejación / descomplejación

- CONSERVACION DEL MUESTREO:

- * Frasco nuevo, limpiado con HNO_3 1 M (1 día) y agua (+algunas gotas de ácido ascórbico, 0,06 g/l si trazas de Cl_2)
- * Test del agua al muestreo:
 - Oxidantes, Cl_2 test o toluidino > 0
----> ácido ascórbico
 - S^{2-} , test con Pb, acetato, pH = 4 ----> color negro
 - > adición de Cd^{++} ----> $\text{CdS} \downarrow$ -----> filtración
- * Frascos llenos (menos pérdidas HCN)
- * Conservador: NaOH, 10 M o 1 M pH dif. 11
- * Conservación sin luz (UV)
- * Plazo de espera: corto 24 H
----> para reducir los cambios de complejación

PRINCIPIO DE LOS METODOS DE ANALISIS

ANALISIS constituídos por 2 etapas:

1. Tratamiento antes medida
2. Medida por colorimetría

TRATAMIENTO:

- Microdifusión
- Destilación, pH ácido fuerte
- Destilación, pH = 4
- Clorinación
- Desplazamiento de complejadores

MEDIDA POR COLORIMETRIA:

EN FRANCIA: EPSTEIN

Cloramina T, Piridina - Pirazolona

EN ESTADOS UNIDOS

Cloramina T - Piridina - ácido barbitúrico

EN ALEMANIA

Idem EE.UU.

CARACTERISTICAS DIFERENTES

en sensibilidades, zona de concentraciones medidas

la más sensible: Epstein

1. Adición de cloramina T,
2. Adición de pH = 4.5
3. Adición de reactivo

Respetar los tiempos de espera, entre reactivos y entre las adiciones de reactivos y la medida

$$t = 18 \text{ min } \pm 2 \text{ min.}$$

METODOS DE MEDIDA EN SOLUCION

Están medidos solo los cianuros libres

----> 3 métodos según las concentraciones:

- Titulación con AgNO_3 1 < CN- < 10 mg/l
- Colorimetría con numerosos reactivos posibles: 0,005 < CN- < 1 mg/l
- Potenciometría al electrodo selectivo: 0,05 < CN- < 10 mg/l
(para las medidas continuas en el sitio)

CARCTERISTICAS DE LOS METODOS:

*** CIANUROS LIBRES**

Microdifusión + colorimetría de Epstein ($\lambda = 620 \text{ nm}$)
(piridina - 1 fenol - 3 metil) pirazolona / bispirazolona

CN- de 0,2 -----> 10 mg/l, LD > 1 μg

*** CIANUROS TOTALES**

Destilación H_2SO_4 + colorimetría de Epstein

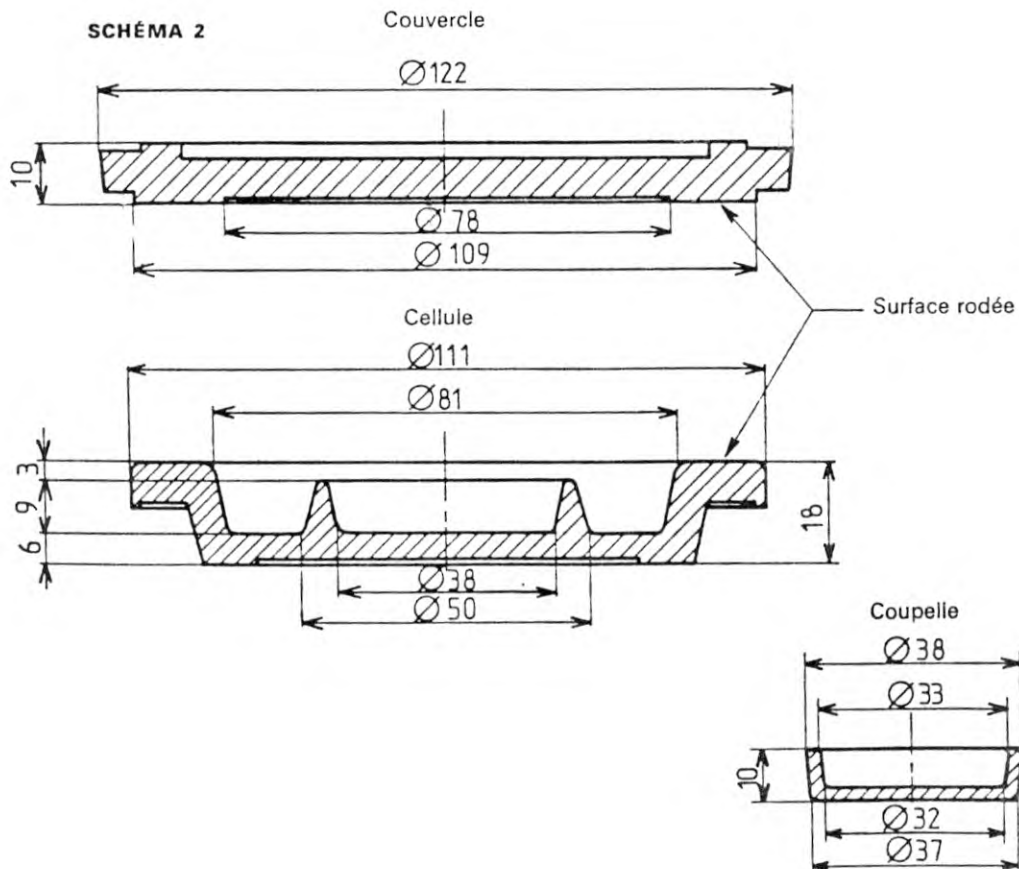
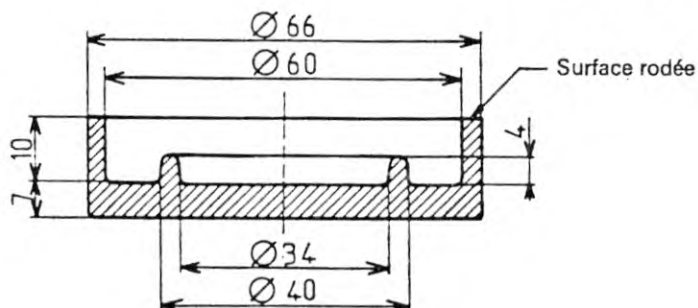
CN- de 0,05 -----> 1 mg/l, LD dif. 0,02 mg/l

CIANUROS LIBRES

APARATO DE MICRODIFUSION

CELLULES DE MICRODIFFUSION

Dimensions en millimètres



CIANUROS LIBRES

Interferencias

Interferencia	Concentración límite mg/l
Iones sulfuro	1000
Iones polisulfuro	500
Iones sulfuro y polisulfuro	1000
Iones sulfito	500
Iones tiosulfito	1000
Iones tiocianato	1000
Iones carbonato	1000
Iones cianato	1000
Iones nitrato	500
Iones nitrito	500
Iones amonio	2000
Iones Fe(II) y Fe(III)	5000
Iones Cobre (II)	100
Iones Níquel (II)	50
Iones plata	50
Iones mercurio	50
Iones cromato	300
Acido propiónico	1000
Fenol	1000
Antraceno	100
Naftaleno	100
Aldehído anísico	10
Piperonal	10
Pyrrol	100
Piridina	10
Cloro elemental	250
Peróxido de hidrógeno	10
Iones perborato	10

ANALISIS DE LABORATORIO

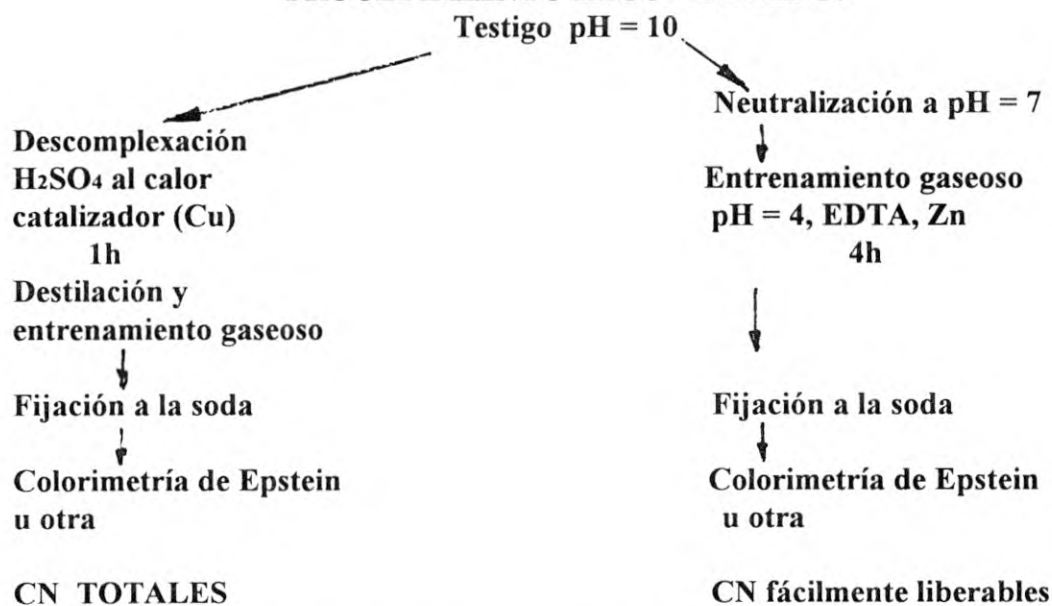
Sea CN- totales NF T 90 - 107, ISO 6703.1 (1984)

Sea CN fácilmente liberables ISO 6703/2

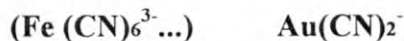
-----> Etapa de entrenamiento gaseoso de 2 o 4 h

-----> Colorimetría

PROCEDIMIENTO RECOMENDADO:



DIFICULTADES: Rendimientos de descomplexación mal retenidos

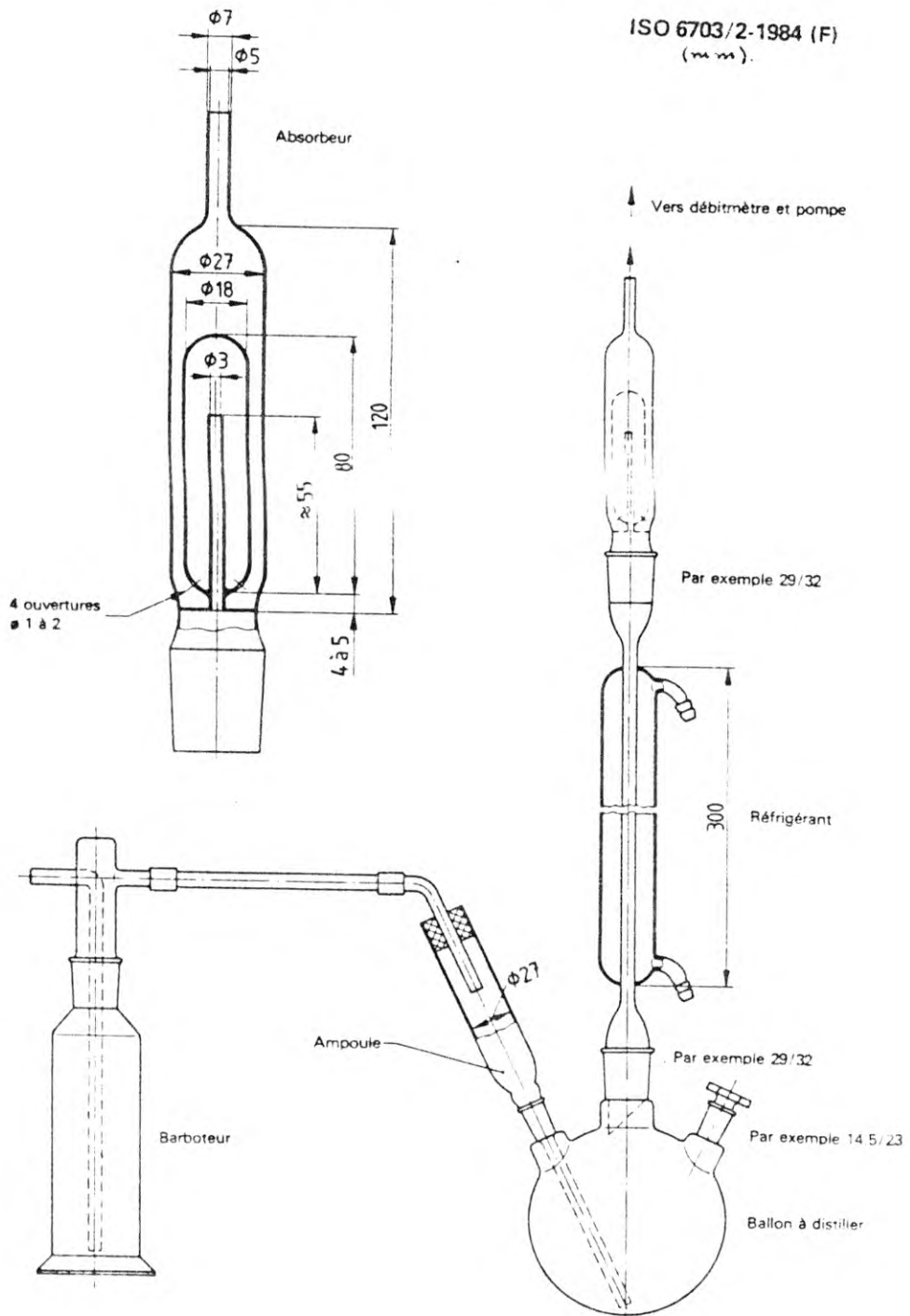


APARATO: Bioblock : BEHROTEST : Conjunto de destilación y
entrenamiento

OSI

solo norma AFNOR "CN totales" y adaptable a los
CN "fácilmente liberables"

APARATO DE DISTILACIÓN POR CN TOTALES



METODOS DE ANALISIS

1. CATC, "CYANIDE AMENABLE TO CHLORINATION"

2. CIANUROS POR TRASLADO DE COMPLEJADOR

A los tres precedentes métodos de análisis, se debe añadir otros dos:

1. CATC: Cianuros sensibles a la cloración

2 muestras necesarias:

. primero ---> tratamiento con Cl alcalino ---> medida



----> complejos según pKc

. segundo ----> medida directa (colorimetría con ácido barbitúrico)

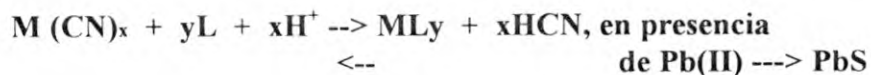
2. Cianuros totales con traslado de complejadores

---> Método para complejos de Oro (MINAS DE ORO)

. Adición de 2 complejadores

TEP, tetraetileniopentamina 1,32 M

TIRON, ácido 4,5 dihidroxi-m-benzenodisulfónico, sal de sodio, monohidratado 0,64 M



$$\overleftarrow{\text{pH}} = 4,5$$

T de ebullición, reflujo 30 min, accionamiento de N₂

Rendimiento dif. 100% Au(CN)₂

ANALISIS PUNTUALES

METODOS DE TERRENO: colorimetrías sobre testigo bruto, con diversos reactivos

1. Formación de cloruro (o bromuro) de cianógeno CNCl o CNBr, con la cloramina T (o Br₂)

2. Formación de un derivado colorado con la piridina y estabilización del derivado por diversos productos (pirazolona: HACH/Ac barbitúrico: Hydrocure - Merck: Dr Lange

Aminas: Lovibond - M.N. ----> Pb de conservación de los reactivos

3. Medida de coloración a +/- 10 % fotómetros
 a +/- 25 % comparadores

INTERFERENCIAS: para todos los métodos

- . Turbidez con Cl₂ en exceso (-->reducción, compensación por testigo)
- . Exceso de SO₃²⁻ > 800 mg/l, menor oxidación y neutralización de la fijación a la soda (-->aireación a pH = 8, u oxidación arreglada a H₂O₂, pH = 8)
- . Descomplexación a tasa variable según las diluciones
- . Aldehídos alifáticos donantes de cianohidrinas
- . Balances a veces deficientes (ej. CN totales < CN oxidables) por equilibrios de disociación efectuados en condiciones diferentes

RECOMENDACIONES: Poner en evidencia las perturbaciones

- . Analizar varias diluciones diferentes
- . Practicar las adiciones dosificadas

DURACIÓN DEL ANALISIS:

- . Filtración en bruto (10') --> dosis inmediata
- . Alcalinización pH > 10 (5')
- . Ajustamiento de pH a 7-8 después de dosis diferida
- . Alcalinización (10')
- . Tests preliminares Cl₂ - pH - sulfitos = 3x5'

Limite de rejet : 0,1 mg/l

Caractéristiques des méthodes colorimétriques par formation d'aldéhyde glutaconique

Méthodes	Réactifs	Caractéristiques du colorant formé			Espèces cyanurées détectées			
		Sensibilité	Couleur Stabilité	Temps développement couleur	Simple A (CN) A=Alcalin ^x	Double A M(CN) A=Alcalin ^x M=Métal	Sulfocyanures SCN ⁻	Ferri-ferro Auri-Aureux
Attaque préalable au BROME								
ALDRIDGE TRUHAUT [13]	PYRIDINE + Benzidine	<0,1 mg/l	rouge violet stable	20 mn à abri lumière	oui A=Na, K	oui M = Ag, Cu, Cd, Zn, Au, Ni	oui	non
[13] - [16]	Paraphénylène diamine	≥0,1 mg/l	rouge instable	15 mn	oui A=Na, K	oui M = Ag, Cu, Cd, Zn, Au, Ni	oui	non
[13]	O tolidine	>0,15 mg/l	rouge stable	20 mn à abri lumière	oui A=Na, K	oui M = Ag, Cu, Cd, Zn, Au, Ni	oui	non
Attaque préalable à CHLORAMINE T								
EPSTEIN [1] [2] [5] [10] [13]	PYRIDINE + Pyrazolone	mieux que 0,05 mg/l	bleue stable	20 à 30 mn	oui A=Na, K	oui M = Cu, Zn, Cd, M = Ag déficit 40 %	oui déficit 90%	non
ESPTÉIN modifiée [13]	FeCl ₃ (catalyseur réaction CNCI) Pyrazolone	mieux que 0,05 mg/l	bleue stable	30 mn	oui A=Na, K	oui M = Cu, Zn, Cd, M = Ag déficit 15 %	oui déficit 65%	non
[13]	Dimedon	<0,1 mg/l	rouge-orangé stable	20 mn	oui A=Na, K	oui M = Cu, Zn, Cd, M = Ag déficit léger	oui déficit 90%	non
[13]	Dimedon modifiée (+ FeCl ₃)	<0,1 mg/l	rouge-orangé stable	20 mn	oui A=Na, K	oui M = Cu, Zn, Cd	oui	non
[3] [4] [16] [17]	acide barbiturique	mieux que 0,05 mg/l	rouge-violet stable	8 mn.	oui A=Na, K	oui M = Cu, Zn, Ag	non	non
[20]	acide diméthyl- barbiturique	mieux que 0,05 mg/l	rouge-violet stable	5 mn	oui A=Na, K	oui	non	non

CN⁻

Limite de rejet : 0,1 mg/l

Appareils de terrain

Types de tests	Méthodes utilisées	Constructeurs - Domaines d'utilisation
Bandelettes	Chloramine T-Pyridine-dérivé barbiturique (limite de détection supérieure à la limite de rejet)	. MERCK . Merckoquant (test Cl ₂ - CN ⁻) 1-30 mg/l - M.N. . Quantofix —
Comparateurs (à glissières, cubes ou disques)	Chloramine T-Pyridine-Pyrazolone	- HACH . Cube . Disque 0 - 0,3 mg/l
	Chloramine T - Pyridine - Acide barbiturique	- HYDROCURE 0 - 0,5 mg/l
	Eau de Brome-Pyridine-p Phénylène diamine Pyridine-Pyrazolone	- LOVIBOND [0,05 - 1,0 mg/l 0,02 - 0,2 mg/l
	Chloramine T - Pyridine - Acide diméthylbarbiturique	- MERCK . Aquamerck . Aquaquant [0,002 - 0,03 mg/l 0,03 - 0,7 mg/l 0,03 - 5,0 mg/l - M.N. . Visocolor 0,05 - 2,0 mg/l
Photomètres (à filtres interférentiels ou à réseau)	Chloramine T-Pyridine-Pyrazolone	- HACH . DR3-DR1A 0 - 0,12 mg/l . DR100 0 - 0,20 mg/l
	Chloramine T-Pyridine-acide diméthylbarbiturique	- HOELZE CHELIUS . Filtre 0,005 - 0,20 mg/l . LED 0,005 - 0,10 mg/l
	Chloramine T-Pyridine-acide diméthylbarbiturique	- LANGE 0,01 - 0,5 mg/l
	Chloramine T-Pyridine-acide diméthylbarbiturique	- MERCK . Spectroquant 0,005 - 0,5 mg/l . Spectroquant/LMC système 0,01 - 0,23 mg/l
	Chloramine T-Pyridine-acide barbiturique	- M.N. . Nanocolor 50D 0,001 - 0,50 mg/l . Nanocolor 25 0,005 - 0,20 mg/l

Remarque

L'absence de mention de domaine d'utilisation indique que le constructeur n'a pas, à ce jour, présenté de kit compatible avec l'application visée.

CN-

Dispositivos probados

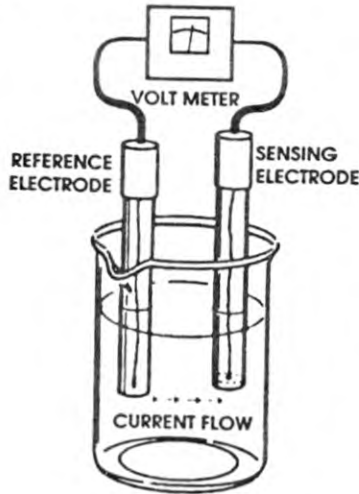
Marque Référence	Méthode de dosage (gamme d'application) mg/l	(1) Durée du dosage (mn)		Remarques *
		Délai	Temps opérateur	
HACH Disque	Chloramine T/Pyrazolo- ne (0 - 0,3)	25	5	Méthode simple
HYDROCURE	Chloramine T/Acide Barbiturique (0 - 0,5)	35	5	Méthode simple
LOVIBOND	Eau de Brome/Phénylène- diamine (0,05 - 1,0)	40	15	L'eau de brome doit être préparée le jour de son utilisation.
MERCK Aquaquant	Chloramine T/Acide diméthylbarbiturique (0,03 - 0,7)	10	5	Méthode simple
MERCK Microquant	Chloramine T/Acide diméthylbarbiturique (0,03 - 5,0)	10	5	Méthode simple
MN Visocolor	Brome - Pyridine Base Aromatique (0,05 - 2,0)	20	5	La durée de validité de l'eau de brome n'est pas indiquée.
HACH DR/3	Chloramine T/Pyrazolo- ne (0 - 0,12)	35	5	Méthode simple
LANGE LPIW	Chloramine T/Acide Barbiturique (0,01 - 0,5)	10	5	Méthode simple
MERCK/LMC Spectroquant	Chloramine T/Acide diméthylbarbiturique (0,01 - 0,15)	10	5	Méthode simple

(1) Hors tests préliminaires, préparations, dilutions et exploitation

* Contrôle du pH avant dosage et ajustement si nécessaire $7 < \text{pH} < 8,5$

IONOMETRIA

POTENCIOMETRIA SOBRE ELECTRODO
 ESPECIFICA =
 IONICA =
 SELECTIVA =
 SENSIBLE



Potencial de electrodo
 . Forma simplificada según Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log (a_i)$$

$$a_i = \gamma c_i = \gamma f c_i$$

$$y = f(I), \quad I = \frac{1}{2} \sum c_j z_j^2$$

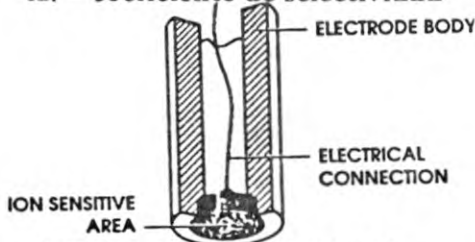
Fuerza iónica

RT

. Fórmula exacta: $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log (a_i + \sum k_{ij} a_j^{z_i/z_j})$

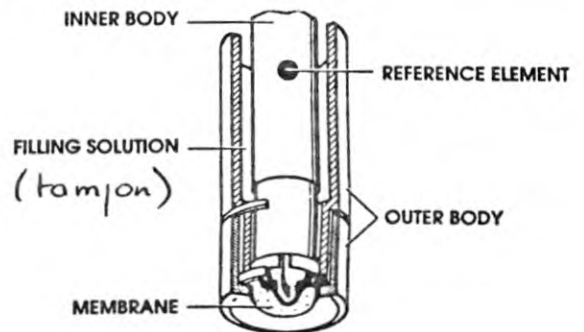
de 0,01 a 0,1 mv

k_{ij} = coeficiente de selectividad



Estado del electrodo sonda
 CN-, pH, Cl-, Br-, Y-, F-
 (vidrio) (cristal de plata)

Tres tipos de electrodos:
 membranas selectivas, sensibles
 a diversos iones, o compuestos:
 intercambio de iones o de gas



Gas Sensing Electrode

Membrana líquida del electrodo (módulo)
 Ca^{++}, K^+, NO_2^-

ANALISIS DE LODOS Y TIERRAS

PARA ANALIZAR LOS CIANUROS SOLUBLES:

MUESTRA	agua 1 h	
SOLIDO	-----> equilibrio de solubilidad (500 ml)	
500 mg	agitación	CN- totales CN- (CATC)

PARA ANALIZAR LOS CIANUROS INSOLUBLES:

MUESTRA	-----> destilación -----> lixivia	
SOLIDO	500 ml	
500 mg	(+ 10 % NaOH) 12 a 16 g si $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ insolubles	

Concentración CN < 0,5 mg/l = contaminación poco importante

APARATOS COMERCIALES

Por ejemplo:

- * ENVIRONFLOW 3500 (SPIN):
 - CN libres por una membrana
 - CN tipo WAD
 - CN totales por una microdestilación "in line":
 - pH = 4, Zn, EDTA
 - UV y = 254 nm

----> CN complejos Ni, Cd, Cu, Fe(II), Fe(III)

- * CN LAB: automatiza la colorimetría

- * CN FIELD: técnica de traslado del complejador

Reactivos desconocidos

----> para MINAS DE ORO

CNFIELD Modèle 3202

Analyseur de cyanures dédié à l'industrie des métaux précieux (mines d'or)

Le CNFIELD est un analyseur dédié à l'analyse rapide de toutes les formes de cyanures par la technique du flux continu.

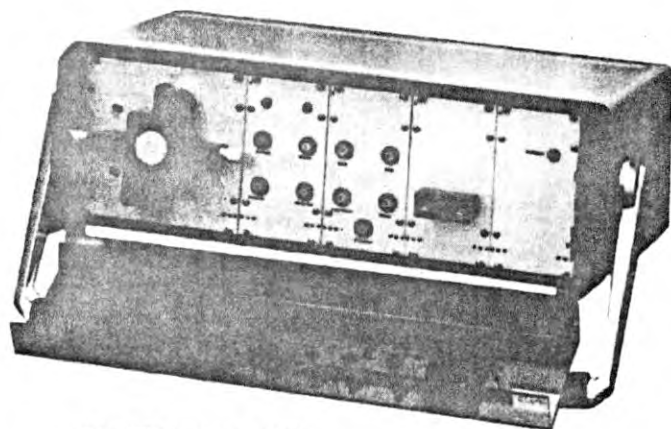
- ❖ Cyanures facilement libérables (WAD) et cyanures totaux en 90 secondes et 8 minutes respectivement
- ❖ Limite de détection de 2 ppb
- ❖ Pas d'interférences
- ❖ Pas de distillation
- ❖ Pas de réactifs dangereux

Analyseur Rapide

Cet analyseur développé en collaboration avec l'Université du Néveda et l'Ecole des Mines de Reno's Mackay, réalise le dosage des cyanures facilement libérables (WAD) par un procédé échangeur de ligands. Cette méthode est sélective, sensible et plus rapide (90 secondes) que la méthode traditionnelle utilisant la distillation suivie de la colorimétrie. Le dosage des cyanures totaux se fait en 8 minutes seulement à l'aide d'une lampe UV en ligne qui permet de décomposer les complexes cyanurés sans avoir à passer par l'étape de la distillation qui est longue et fastidieuse.

Limite de détection (détecteur ampérométrique)

Le détecteur ampérométrique permet une détection de 0.002 mg/l (2 ppb). En routine, 3 gammes d'analyses peuvent être créées de 2 à 2000 ppb, toutes avec une répétabilité ($\pm 3\%$ r.s.d) et une sensibilité supérieures à celles que l'on peut obtenir par la méthode colorimétrique traditionnelle.



CNFIELD Modèle 3202

Pas d'interférences

Tous les interférents connus (les sulfures, les thiocyanates, et les nitrates/nitrites) sont éliminés par cette nouvelle méthode d'analyse.

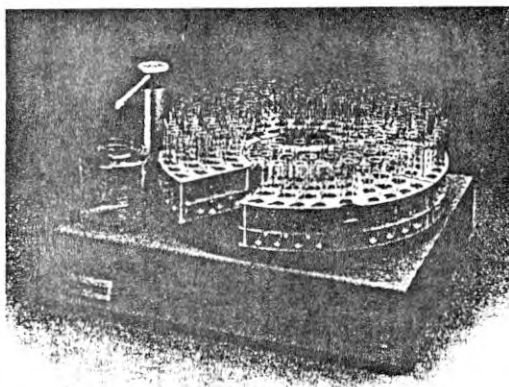
La sécurité avant tout

Le CNField ne nécessite pas l'utilisation de réactifs tels que l'acide barbiturique ou la pyridine. Des kits de réactifs sont disponibles pour une utilisation sûre et sans danger.

Analyseur de laboratoire mais aussi analyseur portable

Ce système est aussi un analyseur portable destiné à l'analyse sur le terrain. Une batterie d'une autonomie de 8 heures est proposée en option.

Le **CN^{FIELD}** Modèle 3202 est équipé d'une cassette cyanures WAD et cyanures totaux, d'un détecteur ampérométrique ainsi qu'un logiciel d'acquisition et de traitement des données. Un passeur d'échantillons de 120 godets est également disponible pour l'automatisation complète de vos analyses.



Passeur d'échantillons de 120 godets pour l'automatisation complète.

Spécifications:

CN^{FIELD} Modèle 3202 Analyseur de cyanures (mines d'or)

Applications:	cyanures WAD et cyanures totaux	Quantité d'échantillon:	< 2 ml
Détecteur:	ampérométrique numérique	Dimensions de l'appareil:	53 x 15 x 38 cm
Lampe:	UV à longue longueur d'onde	Poids:	11 kg
Gamme:	0,002 à 2 mg/l CN	Alimentation:	220 V/50 Hz ou batterie 12V en option
Limite de détection:	0,002 mg/l (2 ppb)		
Spécifications de l'ordinateur: IBM 486 SX ou compatible, 640K RAM, disque dur, sortie RS-232, écran couleur VGA.			

Informations pour Commander

Référence Description

001444	Analyseur CN^{FIELD} Modèle 3202 comprenant une cassette des cyanures facilement libérables (WAD), un détecteur ampérométrique, des réactifs échangeurs de ligands A et B et un logiciel d'acquisition et de traitement de données.
001416	réactifs A, échangeur de ligands (200 échantillons)
001417	réactifs B, échangeur de ligands (200 échantillons)
001459	kit de réactifs (500 échantillons)
000989	passeur d'échantillons de 120 godets
001471	lampe UV spécifique pour le dosage des cyanures totaux
001450	batterie de 12V pour une autonomie de 8 heures.



Perstorp Analytical

Environmental

SIÈGE

UNITED STATES: Perstorp Analytical Environmental, P.O. Box 648, Wilsonville, OR 97070. Tel: (503) 682-3848. Fax: (503) 685-9218.

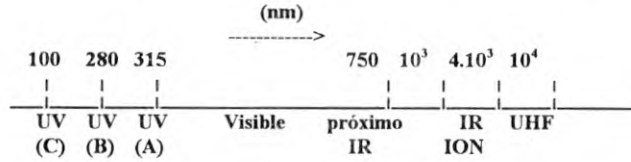
SALES COMPANIES:

FRANCE: Perstorp SA, Div. Analytical, 1-3, Rue Jean Carrasso - B.P. 13, 95871 Bezons Cédex, Tel: 1-34233838. Fax: 1-34233903.

NETHERLANDS: Perstorp Analytical B.V., Postbus 1525, 3260 BA Oud-Beijerland, Tel: 01860-14822. Fax: 01860-19179.

ESPECTROMETRIA DE ABSORCION MOLECULAR

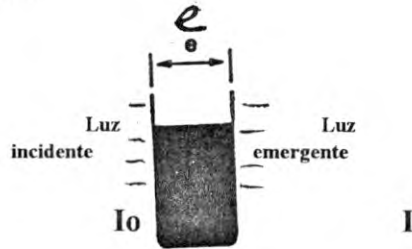
Colorimetría ----> **VISIBLE**
 se aplica tambien al infra-rojo, al ultravioleta



----> 2 Leyes fundamentales de la absorción:

. Ley de BEER - Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = (\epsilon \cdot c \cdot l)$$



Densidad óptica D.O.

o

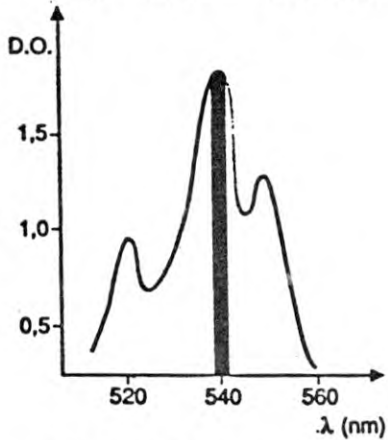
Absorbancia

. Ley de aditividad:

$$D.O_T = D.O_C + D.O_{\text{solvant}} + D.O_{i,j} \dots$$

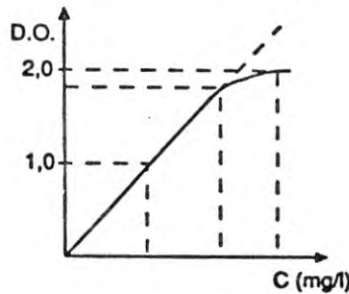
--> prueba solo con reactivos

--> prueba de testigo

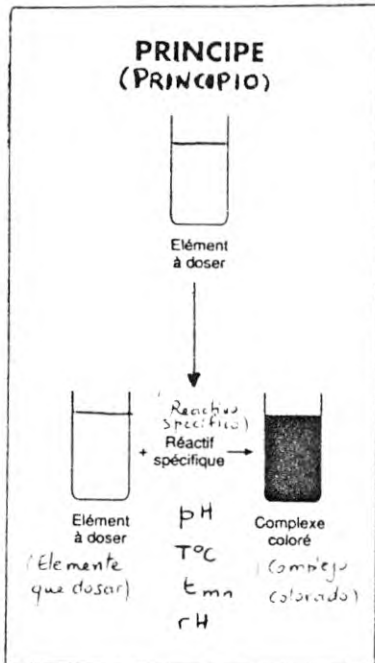


$$D.O. = f(\lambda) \text{ pues } \epsilon \times f(\lambda)$$

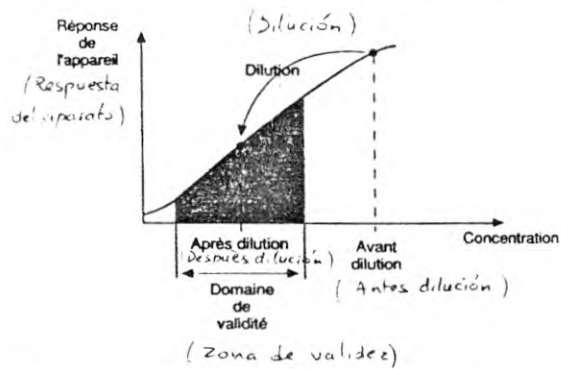
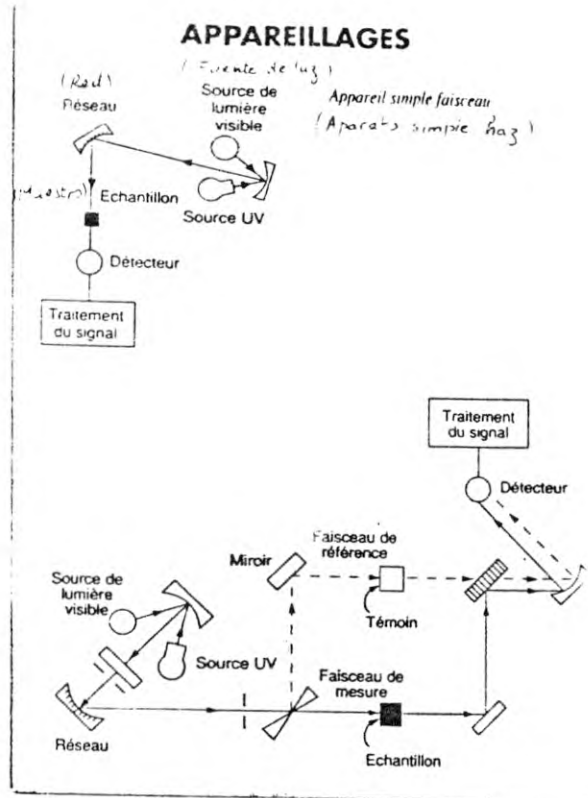
Método de análisis:
 medida de D.O. después de calibración



←.....→
 domaine de validité de la loi de Beer-L



RÉALISATION D'UN DOSAGE

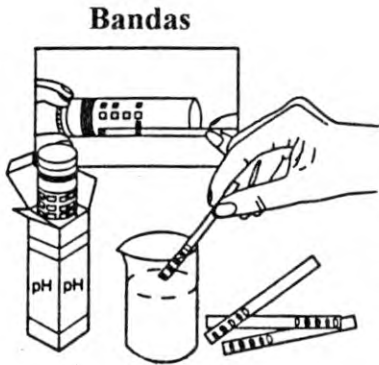


Valeurs lues (mg/l)	Commentaires	Cas de réponse	Résultats consignés (mg/l)
0,045	Valeur imprécise	1 ^{er} cas de réponse	< 0,10
0,5	Valeur correcte	2 ^e cas de réponse	0,5
1,8	Valeur incorrecte Dilution conseillée 1/4 par exemple	3 ^e cas de réponse	> 1
0,55	Après dilution 1/4 Valeur correcte		2,2

(MEDIDA)

COLORIMETRIA

TECNICAS PARA EL TERRENO



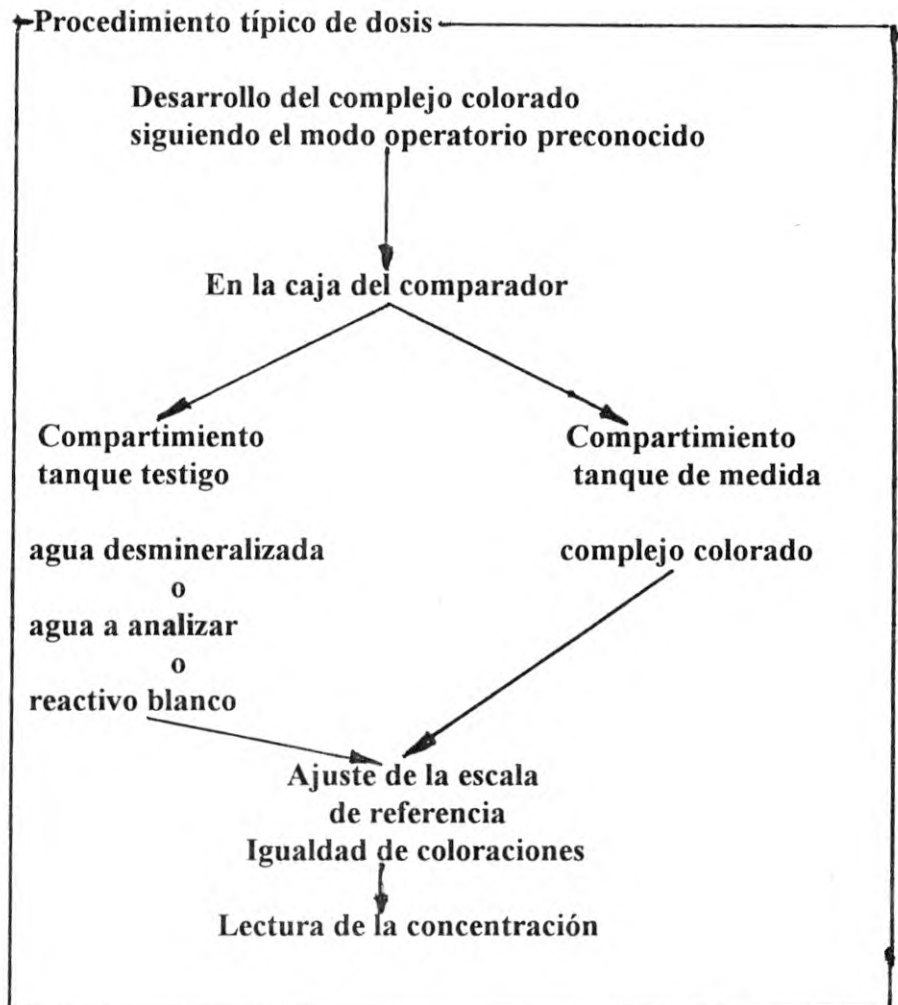
Comparadores

Pruebas semi-cuantitativas

Fotómetros cuantitativos

Usos:

- . Sensibilidad reducida
 - . Interferencias
 - . Inestables o solubles
- Pruebas cualitativas (MN: Quantofix)
Merck: merckoquant...
 - Identificación de presencia de interferentes (Cl⁻ SO₃²⁻ ...)



COLORIMETRIA POR FOTOMETROS

Procedimiento tipo de dosis

**Desarrollo del complejo colorado
siguiendo el modo operativo preconocido**



Regulación de los parámetros analíticos

**Selección de la longitud de onda o del filtro
Introducción del coeficiente de la derecha
del patronaje o de la referencia del método**



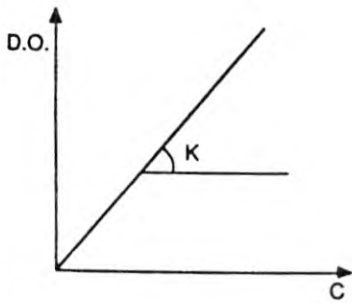
**Regulación del cero
sobre el tanque testigo**

**agua desmineralizada
o agua a analizar o
reactivo blanco**



**Medida sobre
el tanque de muestra**

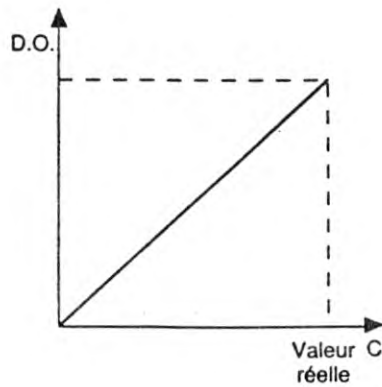
complejo colorado



K = pendiente de la recta de calibración

Medida directa

**Introducción de K
o
Referencia del método
Lectura de C**

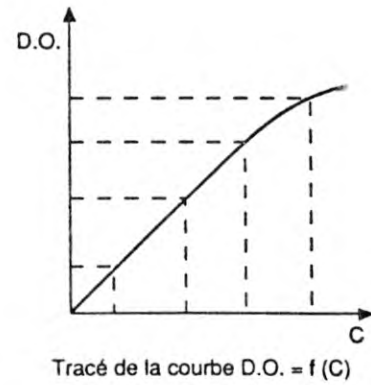


según un patrón

Densidad óptica del patrón

Memorización del patronaje

Lectura de C

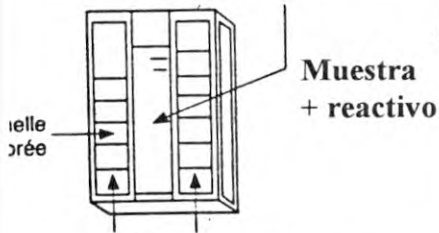


Después de calibración

Trazado de la curva con varios patrones

Dominio de validez

**Pendiente
Lectura de C**



Comparación usual

COLORIMETRIAS DE TERRENO

COMPARADORES

* Comparador en tanque
- Probeta testigo en placas coloreadas discontinuas:
M.N./Visocolor
Hach / tanque

Colores inestables

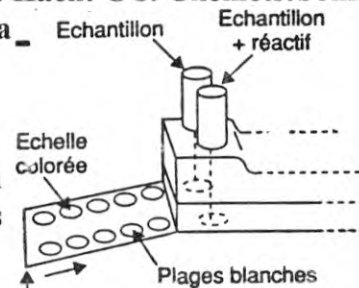
Testigo difícil

Sensibilidad pobre

Pruebas
semi
cuantitativas

Macherey-Nagel: visocolor. Hach: CC. Chemets: bombillos

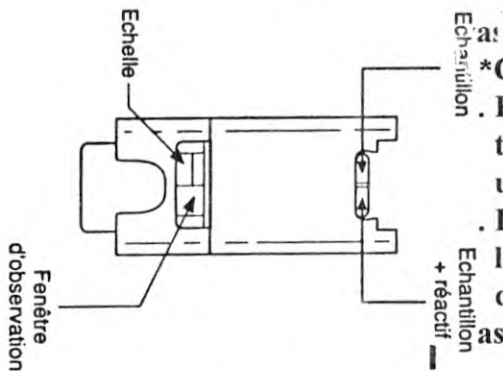
* Comparador en corredera
- Banda deslizante en placas coloreadas discontinuas
- La observación se efectúa por debajo de los tanques Merck/aquaquant



Colores inestables o aproximativos

Sensibilidad superior (observación por debajo del tanque)

Prueba de testigo

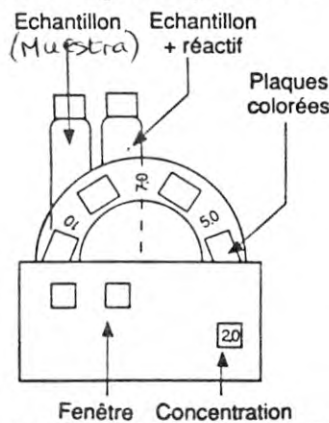


* Comparador en plaqueta
- Plaqueta deslizante en tableros coloreados unificados
- La observación se efectúa lateralmente o por debajo de los tanques: Hydrocure

Colores inestables o aproximativos

Prueba de testigo

* Comparador en disco
- Disco coloreado a escala continua o discontinua
- La observación se efectúa:
- Lateralmente:
Merck/Microquant
Hach/Disque. Lovibond
- Por debajo de los tanques
M.N. Nisocolor



Colores estables (material especial)

Sensibilidad normal o fuerte

Prueba de testigo

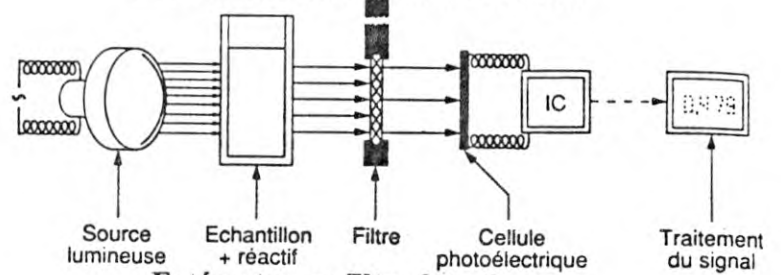
Pruebas semi - cuantitativas, a cuantitativas (para aguas poco contaminadas y disco a escala continua).

FOTOMETROS

- Sin compensación de la absorción de la muestra

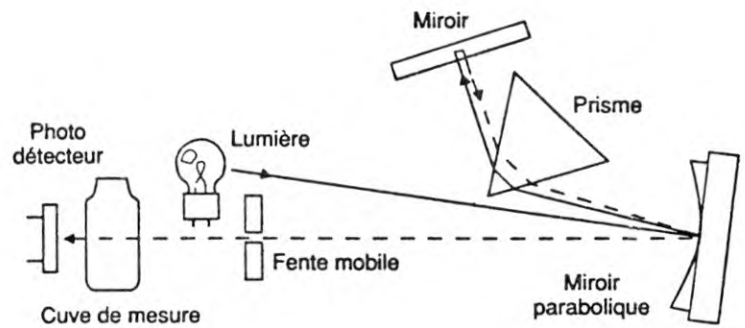
- Por 1 o n longitudes de onda

Fotómetros en un haz de medida



Fotómetro en filtro interferente (después doc. M.N. Nanocolor

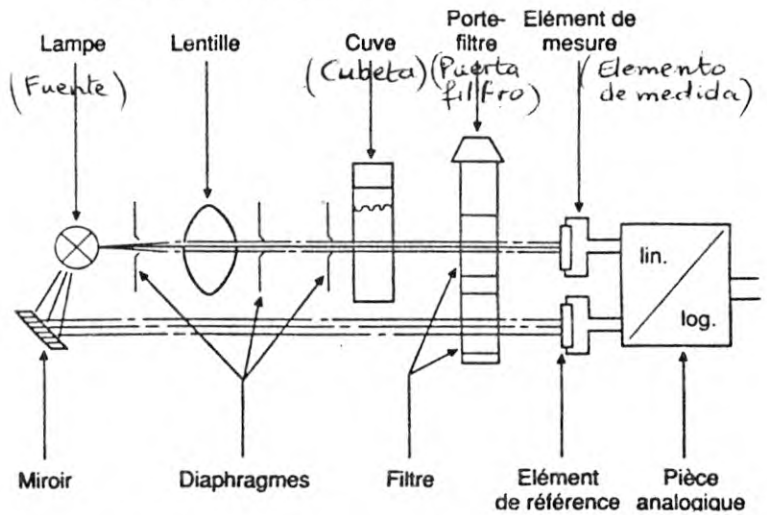
- Ajuste de la longitud de onda



Fotómetro por prisma (después doc. Hach)

- Compensación de la absorción de la muestra

Fotómetro de un haz de medida y un haz de referencia



Fotómetro con filtro interferencial (después doc. Lange)

CIANUROS Y MEDIO AMBIENTE
IMPACTO-TRATAMIENTO BIOLÓGICO.

Autor: Mr. DEGORCE - DUMAS Jean Régis
Escuela de Minas de Alés (Francia)-1996

Introducción

- 1) **Cianuros: Características químicas, toxicológicas.**
 - 1.1 **Cianuros: Química**
 - 1.2 **Biodisponibilidad**
 - 1.3 **Toxicidad**

- 2) **Fuentes**
 - 2.1 **Cianuros y desechos líquidos**
 - 2.2 **Cianuros y desechos sólidos**
 - 2.3 **Tecnologías existentes de tratamientos**

- 3) **Biodegradación de cianuros**
 - 3.1 **Micro-organismos**
 - 3.2 **Enzimas**

- 4) **Bioprocedimientos**
 - 4.1 **Introducción**
 - 4.2 **Parámetros fundamentales**
 - 4.3 **Procedimiento aeróbico**
 - 4.4 **Procedimiento anaeróbico**
 - 4.5 **Tratamiento enzimático**
 - 4.6 **Plantas**

- 5) **Estudio de un caso**

CONCLUSIONES

INTRODUCCION

Se estima que la producción mundial anual de cianuros representa alrededor de 3 millones de toneladas. Esta producción es destinada a la industria y como reactivo para la notable fabricación de fibras sintéticas o polietilenos, la industria farmacéutica, metales (tratamiento de superficies), de tratamientos de carbón, de ciertos minerales preciosos (bajo forma de sales de sodio en particular).

Una parte de estos cianuros se encuentran finalmente desechados en el medio ambiente, pues ellos están presentes en los desechos industriales bajo forma libre o de complejos.

La legislación (cada vez más severa hacia toda forma de contaminación) y además, globalmente simple de respeto del medio ambiente tiene muy en cuenta su toxicidad, un tratamiento antes de desechar en el medio ambiente. En este contexto, los tratamientos biológicos constituyen una alternativa aún no muy prometedora al lado de los tratamientos convencionales físico-químicos. Después de los llamados suscintos consernientes a las características de este tipo de compuestos (especiación, compartimientos-interaccionales con el medio). Su toxicidad, las posibilidades de su transformación, degradación por ciertos organismos o micro-organismos, serán en seguida desarrollados, ilustrando con ejemplos las diferentes oportunidades de tratamientos explotables en minería de bioprocedimientos.

En fin, una presentación de estudios de casos industriales, será objeto del último capítulo de este documento.

1. CIANUROS:

Naturaleza, características químicas y toxicológicas.

Antes de iniciar los procedimientos de tratamiento biológico y el futuro de este tipo de contaminantes en el seno de tales procedimientos, es necesario recordar ciertos datos sobre la naturaleza, la toxicidad asociada y las diferentes formas químicas bajo las cuales podemos encontrarlos notablemente en los desechos líquidos o sólidos.

1.1 CIANUROS:

Química, "especificación".

FORMAS QUIMICAS

El cianuro en un término normal que hace referencia a cualquier compuesto que contiene el grupo: ion cianuro (CN⁻).

Diversas formas de cianuro orgánico o no pueden existir.

EN FORMA LIQUIDA: En el agua, los cianuros pueden ser encontrados bajo la forma no disociada o ácido "cianhídrico" HCN y/o disociada, ion cianuro (CN⁻). Estas especies son llamadas cianuros libres o simples. Los cianuros simples (CN⁻) son convertibles a PH ácidos en HCN, base mezclador de un ácido débil (Pka=9,1) que contiene un olor característico de almendro "amargo" y del cual el punto de ebullición es de 27,5 C. Este HCN o ácido "prúsico" es un ácido fácilmente volátil, que puede ser transformado de la fase líquida (agua) hacia la fase gaseosa.

El ion thiocianato" puede también encontrarse frecuentemente en los efluentes industriales.

El ion CN⁻ tiene una tendencia a asociarse con diferentes metales para formar complejos cianurados.

- Según el estado de oxidación, podemos distinguir varias clases de metales.

- Complejos debidamente estables
(Weak acid dissociable CN o WAD CN: Cd, Pb, Ni, Zn, Cu.)
- Complejos muy estables:
 - “hexacianoferratos”
 - “hexacianocobaltatos”
 - “thiocianatos” (CNS)

La liberación de HCN a partir de estos complejos necesita un tratamiento físico (calor) químico o biológico variable, mas o menos severo o drástico, según la naturaleza del complejo.

La suma de cianuros libres y complejos es llamada “Cianuros totales”.
En el agua, las relaciones entre cianuros libres y complejos dependen de varios factores como:

El PH, el potencial rédox, la concentración en metales susceptibles de participar en la formación de complejos.

Así, de las condiciones alcalinas, los cianuros libres son completamente disociados, ionizados y tienen tendencia a formar complejos más o menos estables según el metal.

En PH neutro, o ácido, los cianuros libres son debilmente disociados (o ionizados) y favorecen la formación de HCN. De suerte que los complejos poco estables tienen también tendencia a descomponerse en PH ácido (PH=14) para producir HCN.

EN FORMA SOLIDA. Los cianuros también pueden ser encontrados en los suelos contaminados, sobre los sitios industriales aun en actividad o abandonados (gazificación del carbón, minas).

También encontramos los cianuros esencialmente bajo formas de complejos metálicos con una débil concentración en cianuros libres. No obstante del hecho de las condiciones de PH, de potencial rédox y la fotodescomposición del medio, los cianuros pueden descomponerse lentamente en cianuros libres tóxicos pudiéndose volatizar.

1.2 BIODISPONIBILIDAD

En el agua y en ausencia de micro-organismos y a PH Neutro, del hecho de .la protonización del (CN-) en HCN (volátil), la concentración de los cianuros libres tienen tendencia a disminuir con el tiempo. En igual condiciones pero en presencia de bacterias capaces de degradar los cianuros, esta tendencia es acelerada y aumentada, resultado a la vez de la volatilización y de la acción de los micro-organismos.

La biodegradación de complejos metálicos que comprende particularmente aquellos que son estables (Au, Ag, Fe), ha sido el objeto de numerosos trabajos. Concluyendo que los micro-organismos no por ataque o descomposición directa de los complejos sino mas bien degradando la fracción “cianuros libres”, apareciendo en seguida en la descomposición físico-química concerniente al comportamiento de los cianuros y de los complejos, en forma sólida, pocos estudios son disponibles.

Entre tanto, los resultados obtenidos estudiando el caso de los suelos contaminados por cianuros portadores, sobre la comparación de las velocidades de desaparición y los rendimientos de eliminación de los cianuros, pues ellos son retenidos sobre y en la fase sólida, son menos disponibles para una degradación. La distribución de los cianuros libres o de las diferentes especies de complejos es condicionada por las características del medio y especialmente el potencial PH y Rédox, gobernando las interacciones electrónicas cianuros/partículas del suelo.

De manera general la descomposición química de los complejos parece el mecanismo más importante comparado a la acción de los micro-organismos.

A PH=9, los cianuros libres (CN+HCN) son susceptibles de absorberse directamente sobre las partículas de suelo y esto mucho más en presencia de iones metálicos; pero, al mismo tiempo generados en poca cantidad, estos cianuros libres pueden permitir el crecimiento de los micro-organismos . Los estudios de “expiración” “desorption” sugieren también que existiría para los cianuros absorbidos, sitios externos que permiten una rápida absorción y sitios internos en absorción lenta. De esta distribución dependería el comportamiento físico químico y la biodisponibilidad de los cianuros.

1.3 TOXICIDAD

El cianuro es un compuesto bien conocido por su toxicidad. En tanto que tal, figura en prioridad sobre las listas internacionales de contaminantes (US Agencia de Protección Ambiental CE; OMS..).

Sin embargo, esta toxicidad es siempre dependiente de la especificación y de la forma química de los cianuros.

CIANUROS LIBRES

Así, los cianuros libres en solución presentan de manera general una fuerte toxicidad para las especies vivas inhibiendo el metabolismo respiratorio, aquel del nitrógeno (o azogue) y del fosfato, alterando la morfología celular de ciertas bacterias, agente "mutágeno" para otros.

El ion cianuro inhibe el metabolismo del transporte de O₂ (oxígeno) actuando como inhibidor no específico de actividades enzimáticas por fijación sobre los factores (iones metálicos); en particular inhibe eficazmente el ciclooxigenasa (una enzima de la cadena respiratoria), y también impide la oxigenación de las células de los tejidos vivos. Su inhalación introduce una aceleración del ritmo respiratorio en el animal ocasionando convulsiones y la muerte por parálisis del sistema respiratorio.

En el hombre adulto la dosis letal por digestión es de 1-3 mg/kg de peso, 100 a 300 ppm por inhalación y 100 mg/kg de peso si se trata de cianuros absorbidos, ha sido utilizado como pesticida entre 1940 y 1967 notablemente en los Estados Unidos.

Mientras tanto, una exposición en pequeñas dosis no es fatal, pues existe en el nivel del cuerpo humano un mecanismo que permite la conversión de cianuro (por la acción de ciertas enzimas (rhodanasa) en tiocianato (SNC⁻), tóxico también pero en más fuerte concentración.

No obstante, una exposición prolongada en pequeñas dosis causa náuseas, vómitos y mal de cabeza. L OMS.

Considera que una exposición a una (HCN)" 4,7 mg/día no es tóxica.

NORMAS PARA LAS AGUAS DE ALIMENTACION:

CMA (Mg/L)	CE	Francia	UMS
	50	50	100

Ciertas especies animales o vegetales acuáticos son particularmente sensibles y esto a partir de 40-100 mg/L. La mayor parte de microorganismos son igualmente sensibles y pierden sus capacidades metabólicas a partir de 300 mg/L.

Los tests de toxicidad (especialmente en los peces) muestran que el cianuro a 100 mg/L es tóxico.

Sobre todo al nivel de los estadios embrionarios y juveniles de los organismos vivos.

COMPLEJOS

Los complejos de cianuro (metales) son, en cuanto a ellos, considerados como siendo menos tóxicos.

Los complejos a base de cobre son considerados como los menos tóxicos en relación a los que son a base de Zn, Pb; ó Zn, bien tóxicos.

Los cianuros fuertemente "complexados" en particular con cobalto, hierro ($K_3 Co (CN)_4$; $K_4 Fe (CN)_6$; $K_3 Fe (CN)_6$ son menos tóxicos que los precedentes.

Sin embargo, la toxicidad así sea mínima en estos últimos complejos puede juntarse a aquellos que esta ligada a la presencia de metales en solución.

Es necesario, también tener en cuenta que este problema de toxicidad, es variable, como lo hemos visto según la especie considerada después de un proceso de tratamiento biológico.

En conclusión , la toxicidad de los cianuros es debido a su potencial de inhibición metabólico y ella depende también de la "especificación" físico-química en el medio ambiente.

2.1 Efluentes urbanos (Aguas usadas en el servicio doméstico): cianuros esencialmente de origen natural, frecuentemente presentes en el estado de trazas y bajo formas asociadas con azúcares (glucosas) que provienen de las grasas de ciertas frutas (manzana, durazno, pera, ciruela), de frutas (Mandioca) y de insectos, cianuros, que son frecuentemente dispersos bajo la forma de HCN después de la hidrólisis. En general, la concentración en cianuros totales en tales efluentes urbanos (pueden en realidad, recoger y luego diluir los desechos industriales de este tipo de contaminantes) no sobrepasa el 0,1 mg/L.

Efluentes industriales: éstos efluentes generados por numerosos tipos de actividades industriales siguen en general un pre-tratamiento antes de arrojarlos y un tratamiento en la estación de depuración (netamente biológico en el caso de zonas urbanizadas donde éstos efluentes pueden mezclarse con aguas domésticas). En la mayor parte del tiempo, éstos efluentes contienen concentraciones en cianuros totales < 10mg/l. Ciertos efluentes particulares pueden contener cianuros en concentración fuerte como lo muestra la tabla siguiente. Ella se compone de datos de literatura provenientes de varios estudios realizados entre 1979 y 1993.

Fuentes	CN simples a)	CN totales (mg/l)
Fabricación coque	< 2%	1 - 1000
Tratamiento superficie		
- Enjuague	26 - 100%	1 - 250
- Baño		4000 - 100000
Refinería	< 1%	0.1 - 2
Química	< 1% (ó 100%)	1 - 50
Mina de oro	< 5%	10 - 200

a) Ella misma es difícil de ponerla en evidencia de las relaciones entre el origen de los cianuros y su espaciación. Tal parece que las formas predominantes son los complejos.

Elas son variadas dentro de las mismas concentraciones en cianuros.

Operación de electrodeposición --> 10 - 20% .peso/volumen

Ciertos efluentes industriales pueden contener concentraciones en cianuros totales muy importantes (hasta 100 - 200 g/l para varios entre ellos).

Efluentes de minas de oro: Varias decenas o centenas de mg/l segun el caso y el tipo de tratamiento (20 - 190 mg/l, Francia. 10 - 30 mg/l, mina Homestake con SCN^- : 100 - 450 mg/l).

Efluentes de unidades de producción de gas (MGP) : 0,1 a 0,2% P/V

Estos valores son de comparar con el determinado en un medio acuático considerado no contaminado (1 a 50 $\mu\text{g/l}$).

El estudio de la especiación de las diferentes formas (libres, complejos) muestran que en genral los cianuros estan comunmente bajo la forma de complejos (los SCN^- pueden igualmente estar presentes: 50 mg/l ((Química), 10 a 1500 mg/l (tratamiento del carbón) pero pueden existir grandes fluctuaciones entre especies libres y complejas segun las condiciones del medio (pH, rédox, presencia de metales, fotodescomposición,...).

Del hecho del sitio en varios países de normas de efluentes y de una taxación en función de la cantidad de contaminante arrojado, se constata en general en estos países que las cantidades arrojadas por la industria tienen tendencia a disminuir fuertemente.

2.2 Cianuros y Desechos sólidos

La acumulación de los desechos, lodos cianurados, los depósitos de minerales agotados después de la lixiviación en presencia de soluciones de cianuro, los suelos contaminados constituyen algunos ejemplos frecuentes de deschos sólidos heredados de la actividad industrial necesitando su tratamiento.

2.3 Tratamientos tecnológicos existentes

Tecnologías convencionales

La desintoxicación de los efluentes que contienen cianuro puede ser realizada con la ayuda de numerosas técnicas convencionales.

Oxidación: Cloración alcalina, azonación, fotocatalizadora
H₂ O₂/Cobre, KMnO₄
Peroxidos

Proceso INCO

- **Descomposición electrolítica**
- **Complexacion**
Precipitación (ferro-ferrocianura)
- **Combustión catalítica**
- **Resinas cambiantes de iones**
- **Adsorción (carbón activo)**

Según los estudios realizados es claro que el proceso de tratamiento utilizado con más frecuencia reposa sobre el método de cloración-oxidación en medio alcalino. Método que puede ser aplicado a un efluente que contenga hasta 500-1000 mg/L de cianuro.

Algunos de estos conocimientos son aplicables en condiciones específicas (como la combustión).

Otros presentan una larga gama de aplicaciones según la concentración en cianuros. Sin embargo, pueden presentar desafortunadamente algunas inconsistencias.

La cloración alcalina puede ser utilizada en pequeña o gran escala, pero tiene como principales inconvenientes:

- * **Afecta un poco ciertos complejos**
- * **La importante producción de lodo que es necesario eliminar después**
- * **No es muy eficaz si (CN-) es demasiado elevado.**
- * **El costo (cloro)**
- * **La presencia de materias orgánicas puede ocasionar por reacciones secundarias de compuestos "clorurós" tóxicos o ecotóxicos.**

La descomposición electroquímica es eficaz para concentraciones fuertes 3,5 g/L y poco eficaz para soluciones diluidas (0,1 g/L).

En fin la ozonización en relación a los complejos Fer, Zn, Ni, Co es ineficaz a causa de los complejos de Cobalto.

Además, de las combinaciones Ozono/UV consumen energía y la presencia de otras materias oxidables (orgánicas o no) en el efluente, aumenta la necesidad

de Ozono. Este es la consecuencia (costo global) al invertir el sistema en metal fundido (bronce) una técnica relativamente cara.

BIOPROCEDIMIENTOS

Existen diversas modalidades de procesos, pero su característica es utilizar los organismos vivos:

Microflor (microorganismo en cultura pura, consorcio o poblaciones microbianas heterogéneas y/o microfaunas (protozoarios..) como en el proceso llamado a lecho activado o el de cama bacteriana utilizados clásicamente en el tratamiento de aguas usadas.

En el seno de este tipo de procesos uno encuentra en general, una fuerte heterogeneidad de las poblaciones microbianas que están adaptadas a las condiciones ambientales que le son impuestas y que son responsables en gran parte de la depuración en la medida donde los cianuros puedan ser utilizados por diferentes organismos (especialmente bacterias) como fuente de Nitrógeno (azote) y para alguno de ellos fuente de carbono.

Los procedimientos biológicos, aún poco utilizados en materia de tratamiento de los cianuros, constituye una alternativa muy importante en el caso donde las concentraciones en cianuro son 200 mg/L y/o existen compuestos orgánicos presentes en el efluente. Según los casos, éstos procedimientos pueden ser utilizados sólo ó en seguida de otro tratamiento.

BIOTECNOLOGIA DE LA ELIMINACION DE LOS CIANUROS

Qué esperamos de la biotecnología en materia de descontaminación de cianuros; Cuáles deben ser las ventajas en relación al tratamiento físico-químico:

- 1) La eficacia del tratamiento debe ser equivalente o superior a otros procedimientos físico-químicos.
- 2) Los costos de inversión y del funcionamiento más bajos.
- 3) Las economías de escala son realizables en la medida donde los gastos no son proporcionales a la cantidad (volumen-concentración) de contaminantes.

4) Una capacidad a hacer frente a las fluctuaciones (de los choques) tanto en el plan cualitativo y cuantitativo del desecho contaminante.

5) Mas baja producción de materias en suspensión o de lodos.

3 BIODEGRADACION DE LOS CIANUROS: MICROORGANISMOS Y METABOLISMO.

3.1 Micro-Organismos

Se conocen numerosos microorganismos poseedores de las actividades enzimáticas capaces de transformar, degradar los cianuros (libres o complejos) como fuente de nitrógeno y/o carbono para algunos. La actividad de numerosas fuentes también han sido abundantemente descritas en los estudios.

Se trata esencialmente de bacterias y algunos champiñones microscópicos, como lo ilustra el siguiente cuadro:

	CN Libres ^a	SCN ⁻ ^a	Complejos	Nitrilo
<u>Bacterias</u>				
Pseudomonas	+	+ ^b	+	+
Acinetobacter	+	+ ^b	+	+
Bacillus	+	+		
Thiobacillus	+	+		
Alcaligenes	+		+	
Arthrobacter		+		
Klebsielle	+		+	+
<u>Champiñones</u>				
<u>Levaduras</u>				
Fusarium	+			
Stemphylium	+			
Hansenula	+			

^a Fuente de azote o fuente de azote y carbono

^b Ciertas fuentes pueden degradar en cultivo mixto con Acinetobacter notoriamente hasta 1400 mg/l de SCN⁻ (fuente de carbono y de azote).

3.2 Enzimas

En la hora actual conocemos numerosos sistemas enzimáticos implicados en la degradación de cianuros (libres o complejos) por los micro-organismos aeróbicos o aeróbicos facultativos. Especialmente 8 enzimas diferentes han sido descritas en los estudios. Tabla siguiente:

Biochemistry of cyanide degradation and microorganisms involved.

1. **Cyanide monooxygenase** (e.g. *Pseudomonas* sp.; Harris & Knowles 1983b; Dorr & Knowles 1989)
 $\text{HCN} + \text{O}_2 + \text{H}^+ - \text{NADPH} \rightarrow \text{HO CN} + \text{NADP}^+ + \text{H}_2\text{O}$
2. **Cyanide dioxygenase** (e.g. *P. fluorescens*, *Bacillus pumillus*, *P. cereus*; Harris & Knowles 1983a)
 $\text{HCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ - \text{NADPH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NADP}^+$
3. **Cyanase** (e.g. *Escherichia coli*; Taussig 1960, 1965; Dorr & Knowles 1989; Kunz & Nagappan 1989)
 $\text{HO CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$
4. **Cyanide hydratase** (e.g. snow moulds and common pathogenic fungi; Fry & Myers 1981)
 $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCONH}_2$
5. **Cyanidase** (e.g. *Alcaligenes xylosooxidans denitrificans*; Ingvorsen *et al.* 1991)
 $\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_3$
6. **Nitrilase** (e.g. *Klebsiella ozaenae*, *Nocardia* sp., *Arthrobacter* sp., *P. aeruginosa*; Harper 1985; Bandyopadhyay *et al.* 1986; McBride *et al.* 1986; Nawaz *et al.* 1991)
Bromoxynil (nitrile) \rightarrow 3, 5-Dibromo, 4-Hydroxy benzoic acid
7. **Rhodanese** e.g. *B. subtilis*, *Thiobacillus denitrificans*, *B. stearothermophilus*; Bowen *et al.* 1965; Atkinson 1975)
Cyanide \rightarrow Thiocyanate + sulphite
8. **Cyanoalanine synthase** (e.g. *B. megaterium*; Dunnill & Fowden 1965; Castric & Strobel 1969)
Cyanide \rightarrow β -Cyanoalanine

De los recientes trabajos concernientes al clonage de genes implicados en la degradación/resistencia a los cianuros han sido realizados en las bacterias (ejemplo: Cyn "S" de Pulido en E.Col) que una vez modificada genéticamente presentan la propiedad de producir enzimas necesarias a la degradación de los cianuros. De suerte que el carácter genético ofrece como en muchas otras aplicaciones futuras, perspectivas en materia de bio-depuración.

Diferentes micro-organismos, como hemos visto, son capaces de degradar los cianuros y con performances muy variables dependientes de las condiciones del medio (naturaleza, concentración de cianuros, presencia de otros elementos) Así, algunos pueden ser inhibidos por la presencia de otros compuestos tales como los fenoles.

Esta constatación refuerza la idea que las culturas mixtas constituidas de poblaciones microbianas heterogéneas representan una interesante alternativa para tratar este tipo de contaminantes, en comparación de sistemas en culturas puras.

Los procedimientos biológicos aplicados en el dominio del medio ambiente (en bio-depuración) en condiciones no estériles, ponen en juego un grupo de diferentes especies permitiendo una mejor degradación de los contaminantes.

4. BIOPROCEDIMIENTOS

4.1 Introducción

Numerosos compuestos tóxicos que son arrojados en el medio ambiente del hecho de la actividad humana son muy susceptibles de ser bio-degradados y también transformados, convertidos en compuestos menos tóxicos o casi atóxicos (CO_2 , NH_3 , H_2O)

Los procesos de tratamiento se basan sobre las capacidades de los micro-organismos a degradarlos. Estas capacidades se deben a la diversidad de las actividades metabólicas encontradas en los micro-organismos (bacterias en particular) que se encargan en degradar los compuestos de los minerales en los elementos.

Así la mineralización en CO_2 y H_2O de un tóxico (cuando es total) tiene por resultado la destoxificación del medio.

En materia de degradación biológica el hombre ha desarrollado sistemas que permiten acelerar los procesos de degradación que se realizan naturalmente en el medio ambiente (ejemplo: El río) pero más o menos rápidamente según la cantidad de contaminantes arrojados y el grado de recalcitrancia de los compuestos contaminantes.

Existen diferentes tipos de bio-procedimientos: Ellos ponen en juego casi sistemáticamente (excepción hecha del tratamiento enzimático) de los microorganismos (bacterias, champiñones microscopicos, levaduras) acompañados de una micro-fauna (protozoarios, metazoarios) o de una microflor (algas) mas o menos abundantes, según los contaminantes presentes y el tipo de procesos, como las plantas (depuración por microfitos).

Algunos tratamientos se desarrollan en presencia de oxígeno (ejemplo: Lodos activados, biodiscos, camas percoladoras) otras en ausencia o en “anaeróbios” (digestor).

En los dos casos la biomasa depurativa puede ser libre, en suspensión en el efluente o bien inmovilizada sobre un adorno (cama bacteriana, biodisco...).

Concerniente a los cianuros, existe una abundante literatura describiendo la puesta en marcha en la escala del laboratorio de algunos de estos procedimientos.

De otra parte, sólo algunos ejemplos de ensayos industriales son descritos: Estos casos serán evocados especialmente en el último párrafo.

El desarrollo de un procedimiento biológico de tratamiento de un compuesto como los cianuros por numerosas etapas que dirigen la búsqueda actual en materia de investigación de un bio- procedimiento eficaz para descontaminar.

- 1) Selección, identificación, aislamiento de los micro-organismos aptos a degradar los cianuros (libres y complejos).**
- 2) Determinación de las condiciones óptimas de esta degradación.**
- 3) Establecimiento de vías metabólicas implicadas, identificación de las etapas límites con o sin localización de genes respirables de la degradación (cromosómica, plasmódica, operon).**
- 4) Estudio de las condiciones prácticas de puesta en marcha de la cepa (salvajes o genéticamente modificados).**
- 5) Integración de los organismos degradando los cianuros en el seno del procedimiento global (aspectos químicos, hidrodinámicos, medio-ambientales).**

4.2 Parámetros fundamentales

Las etapas 1 y 2 permiten en particular definir y estudiar algunos parámetros fundamentales como:

Selección de micro-organismos.

En términos de proceso de selección bacteriana, 3 estrategias diferentes pueden ser identificadas. Se trata de:

- Favorecer el desarrollo (enriquecimiento) de cepas indígenas (autóctonas) que colonizan naturalmente el medio contaminado considerado, estudiando las condiciones óptimas de degradación (elementos nutricionales, PH, O₂ disuelto, concentraciones límites en contaminantes...). Estos micro-organismos, bajo el efecto de la presión de selección ejercida por las condiciones del medio (cianuro, PH, metales, temperatura), presentan una cierta adaptación al medio ambiente (inducción de enzimas permitiendo la transformación de cianuros) y pueden entonces abastecer la biomasa de depuración de un sistema de tratamiento.
- O seleccionar una población microbiana específica en presencia del (de los) contaminante (s) apto en degradar y que será utilizado para “innocular” el bioreactor el cual se estudiará también, la dependencia de las performoncias en relación de los factores fisico-químicos (elementos nutritivos, PH).

De tales poblaciones específicas aclimatadas a los cianuros o al “thiocionato” ha sido puesto en marcha de los ensayos industriales (estudio de caso), ellos han sido seleccionados utilizando técnicas de enriquecimiento en condiciones y controladas al laboratorio y enseguida han servido de inoculadores para el bioreactor industrial.

O eventualmente, construir un micro-organismo genéticamente modificado.

TEMPERATURA

El parámetro es frecuentemente descrito, como uno de los parámetros ambientales más importantes puesto que afecta las performoncias (cinéticas, reaccionales) de las reacciones físico-químicas y biológicas. Así, los fenómenos de volatilización, solubilización del substracto-contaminante o la activación de las reacciones químicas y biológicas (obedeciendo a la Ley de Arrhénius)

dependerán de la temperatura y de sus fluctuaciones. Su dirección no es fuertemente evidente por razones climáticas por ejemplo.

En fin, las poblaciones bacterianas presentes, pueden tener diferentes temperaturas óptimas de crecimiento y de bio-degradación.

Oxígeno. La disponibilidad de un aceptor final de la cadena de transporte electrónico como el oxígeno (respiración) gobierna las capacidades metabólicas de los organismos aeróbicos.

Cuando el O₂ es limitado, numerosos tipos de estrategias pueden ser desarrolladas: Respiración de los nitratos o sulfatos (desnitrificación, sulfato, reducción) hasta el proceso anaeróbico de fermentación o metanogénesis.

Concerniente a los cianuros, las vías aeróbicas son las más conocidas y de una manera general, la mineralización de estas condiciones es acelerada en relación a un metabolismo anaeróbico. En efecto, consideramos que los umbrales límites de biodegradación de cianuros libres (en el agua o los suelos) son respectivamente 200 ppm en "aerobios" y 2 ppm en "anaerobios".

PH . Otro factor determinante de la actividad de los micro-organismos concerniente a los cianuros, la literatura menciona la utilización de PH próximo de la neutralidad (PH=7-8,5) favorable para los micro-organismos. El PH es igualmente un factor que contribuye a la especificación (y la toxicidad) de algunos contaminantes y en primer lugar de los cianuros: A PH ácido hay predominio de la forma (tóxica) HCN, la solubilidad de numerosos metales es aumentada. También, éste factor debe ser tenido en cuenta en los casos de efluentes a PH muy ácido o muy alcalino donde un ajuste, y su control pueden ser necesarios.

EQUILIBRIO NUTRICIONAL. En el caso de organismos heterótrofos, es necesario instaurar un equilibrio de los elementos nutritivos para los micro-organismos, poniendo a su disposición especialmente de los radios C/N/P (aproximadamente: 120/10/1) de suerte que estos elementos no estén en las concentraciones limitantes. Mientras que la degradación de los cianuros y SCN- parece menos sensible al radio C/N y parece implicar a la vez las cepas heterótrofas y/o autótrofas. Según los casos y los estudios de laboratorio, la adición de factores de crecimiento (vitaminas..) y más importante, de una fuente de carbono exógeno (como el etanol, el lactato utilizados en el caso del tratamiento de efluentes agro-alimentarios conteniendo cianuros y de la

amigdalina) puede demostrarse benéficamente pero no sistemático en la medida donde los biotratamientos han sido puestos en marcha directamente sobre el agua cianurada previamente del procedimiento industrial en ausencia de otros compuestos orgánicos con solamente algunas veces agregar algunos elementos minerales. Así, la adición de fósforo bajo forma de fosfato se ha demostrado necesario en el caso de los efluentes mineros. Los fosfatos introducidos participan igualmente en reacciones químicas (reacciones de precipitación) con ciertos metales en presencia de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ (específicamente).

PRESENCIA DE OTROS CONTAMINANTES. La presencia de numerosos contaminantes puede introducir una degradación seriada o preferencial. En una mezcla, uno observa clásicamente en primer lugar la degradación de los compuestos más simples.

En el caso de los compuestos cianurados, fuente esencial de Nitrógeno y también de carbono, su biodegradación será funcional, como lo hemos visto, de su especiación; los cianuros libres o débilmente compuestos (WAD cianuros) son inicialmente degradados después de otras especies como los complejos ferri-ferrocianuros, (y otras especies a priori más estables o más débilmente solubles en el agua) y en fin las "thiocianatos". Estos últimos según el caso pueden ser frecuentemente mayoritarios; su presencia es considerada como inhibitrizante de la degradación de los cianuros. También ha sido demostrado que los productos de su degradación como el amoníaco y más exactamente la aparición de nitratos (seguido a un proceso de nitrificación que se opera en el reactor) pueden disminuir las performances de la degradación biológica, justificando el hecho de tratar de manera seriada y separada de los cianuros, los thiocianatos, después de los nitratos en reactores separados.

La presencia concomitante de compuestos orgánicos como los fenoles por ejemplo, puede en ciertos casos provocar una cierta inhibición de la descianuración biológica a partir de 200-500 mg/L.

La presencia de una cultura mixta en el bioreactor refuerza sus capacidades de degradación frente a compuestos contaminantes heterogéneos.

Modelos. Un aspecto cuantitativo y cinético concerniente a las velocidades de degradación (a la rapidez de degradación), los rendimientos (tiempo de la estadia) permiten definir la degradación con la ayuda de modelos matemáticos.

En el caso de compuestos cianurados, un modelo simplificado de cinética reaccional del orden 1, es frecuentemente utilizada:

$$\frac{dc}{dt} = -KsC \quad Ks = C^{ste} + C \text{ Velocidad 1er orden}$$
$$C = \text{Cianuros}$$

La desaparición del contaminante puede ser descrita por su medio-vida (independiente) de la concentración inicial : $t_{1/2} = \frac{0,693}{Ks}$

Numerosos factores pueden influir en el valor de media-vida de los cianuros en el procedimiento del tratamiento: Especialmente los factores ambientales evocados anteriormente ((cepas climatizadas, medio, temperatura, PH, presencia de numerosas especies de contaminantes) y hasta fluctuaciones cotidianas o estacionarias.

4.3 PROCEDIMIENTO AEROBIO

Del estudio de un tratamiento por procedimiento aerobio y más exactamente en estación de depuración por lodos activos.

Según si los micro-organismos puestos en prueba son libres, en suspensión en la fase acuosa o inmobilizados sobre un material, uno puede distinguir varios tipos de reactor:

Biomasa Libre

** Lodos activados (Activated Sludge Process) donde la biomasa de depuración (depuradora) está en suspensión en el efluente a tratar en el seno de un reactor o estanque.

- * Lecho de Aire
- * Laguna

Biomasa inmobilizada

- * Biodisco
- * Cama bacteriana (aprovisionamientos naturales o sintéticos: Elementos plásticos, carbono activo, zéolite).

* **Micro-encapsulación** (polímero de origen biológico: carraghenane, agar, alginate).

APLICACIONES AL CIANURO

<u>Tipos de tratamiento</u>	<u>Aplicaciones Industriales</u>
Biomasa libre	
Lodos activados	+
Laguna / Lecho de aire	?
Biomasa inmobilizada	
Lecho bacteriano / Filtro percolador carbón activo	+
Biodisco	+
Micro-encapsulación	-

Los procedimientos en lodos activados, biodiscos o cama bacteriana ya han sido el objeto de aplicaciones de tratamiento industrial.

Ejemplos de performances obtenidas en tratamiento por lodos activados (B:A:).

Origen efluentes	CN simples mg/l	CN complejos mg/l	CN totales mg/l	CN simples %	Eliminación %
Industrial	0,05 - 0,13	0,05 - 0,32	0,10 - 0,50	10 - 50	50 - 90
Doméstico	0,01 - 0,02	0,04 - 0,05	0,05 - 0,07	10 - 30	50 - 75

Recomendaciones Generales

* (CN-) En la entrada de las estaciones recogidas principalmente de los efluentes industriales es de 0,1 a 0,5 mg/L en CN totales.

* Si (CN) es elevado a la entrada -----> elevado en la salida.

* Degradación óptima: $7 < PH < 8,6$; $25^{\circ} C < T < 35^{\circ} C$.

* El agua procesada (tratada) es enriquecida en cianuros complejos menos tóxicos para el medio ambiente (más fuerte eliminación de CN simples)

* Consecuencias de la presencia de los CN sobre el funcionamiento de la estación.

- La inhibición concierne sobre todo el proceso de nitrificación.

- Bien que el ion haya mostrado que los efluentes conteniendo 200 mg/L puedan ser tratados por lodo activado, este tipo de procedimiento (BA) tolera en general 10 mg/L de cianuros, los filtros percutores toleran en cuanto a ellos 40 mg/L. La inhibición de las poblaciones nitrificantes puede ser quitada seguida de un proceso de adaptación, aclimatación de la biomasa en presencia de concentraciones crecientes (gradualmente) de los CN con un tiempo de lactancia que puede durar varias semanas.

- Especificación de los CN/inhibición ha sido demostrado que los lodos activados no aclimatados toleran:

0,2 mg/L de CN simples

80 mg/L de CN complejos tales como $K_3Fe(CN)_6$

1000 mg/L de SCN^-

* Los cianuros son mas bien considerados como bacteriostáticos y no bactericidas.

* La eliminación en el curso del tratamiento primario es débil; la mayoría de los cianuros (70%) es eliminado en el estanque de activación en presencia de los BA:

* Diferentes mecanismos intervienen:

- Stripping
- Adsorción particular
- Reacciones químicas
- Biodegradación

4.4 PROCEDIMIENTO ANAEROBIO.

Los sistemas de tratamiento anaeróbios han sido menos estudiados; existen muy pocos datos. Las vías de degradación anaerobia permanecen poco conocidas. Sólo la vía que conduce el bicarbonato (HCO_3^-) ha sido claramente identificada.

Pero numerosas vías a partir de los cianuros y que conducen al HCO_3^- pueden ser consideradas teniendo en cuenta la heterogenidad de los cultivos mixtos anaeróbios.

La presencia de CN inhibiría el proceso de desnitrificación y de metanogénesis. Después de la aclaptación en presencia de CN, parece que una concentración en CN de 10mg/L sea tolerada en un digestor.

Además los cianuros pueden reaccionar con los productos del metabolismo corrientemente encontrados en los digestores anaeróbios en particular los sulfuros, polisulfuros, aldéhidos, cetonas.

4.5 TRATAMIENTO ENZIMATICO

Recientemente, al lado de los tratamientos biológicos convencionales (ejemplo: Lodos activados) que tienen por principio poner en juego las poblaciones microbianas específicas, pero frecuentemente heterogéneas (cultivos mixtos o consorcios) de los procedimientos enzimáticos se desarrollan implicando la utilización de enzimas específicas.

También el tratamiento enzimático con la ayuda de la cyanidase (procedimiento CYCLEAR) ofrece interesantes perspectivas y puede constituir en ciertos casos una alternativa a los otros procedimientos químicos.

4.6 PLANTAS

Algunos trabajos hacen estado de utilización de plantas especialmente acuáticas (jacintos de agua, Eichornia Crassipes) para descontaminar un efluente poseedor de cianuros. Los resultados preliminares dejan pensar que esta técnica podría presentar un interés en el caso de los tratamientos de efluentes poco concentrados en cianuros libres (algunos ppm). Las formas complejas no serían degradadas por la planta.

Sinembargo, numerosas especies de plantas que poseen una actividad de tipo rhodanese podría presentar un interés en materia de transformación de cianuros.

5. ESTUDIO DE UN CASO

Como hemos precisado, la gran mayoría de los procedimientos de biodescontaminación estudiados, fueron puestos en marcha en la escala piloto.

Sinembargo, algunas aplicaciones industriales han visto su día de operación en los últimos años:

Homestake Mine (SD; USA) 1984

Lake Wood (Co; USA) 1992

USMX Green Springs (Ne; USA) 1992

Green Bank Gas Works (UK) 1988

Homestake Mine (South Dakota)

Se trata del primer ejemplo de un bioprocedimiento aplicado en la escala industrial por Mudeer y Whitlock sobre un efluente que provenía de un procedimiento de cinauración de mineral de oro.

Verano 81, Homestake inició un trabajo para aislar de las capas microbianas capaces de degradar los cianuros y el tiocianato. Después de numerosos estudios sobre la comparación de diferentes procedimientos biológicos: Lodos activados, "torre biológica", filtro aireado, etc..., el sistema de contactores rotativos biológicos en biomasa fija (biodiscos) fue retenido.

En 1984, Homestake depositó dos certificados U.S. patente 4,440, 644 y 4,461, 834; el uno sobre el procedimiento, el otro sobre las capas bacterianas específicas aclimatadas a los cianuros (libres y complejos Fe, Cu, Ni, Zn) y a los tiocianatos.

Trabajos posteriores han sido sobre los WAD CN (complejos de cianuros) su toxicidad específica.

El procedimiento en biodisco comprende cinco etapas: En las dos primeras etapas, los cianuros son degradados, después el proceso de nitrificación se lleva a cabo en las etapas finales del procedimiento después de la siembra con lodos en etapa de depuración urbanas.

La unidad de tratamiento arrancó con común inoculo, el efluente de la unidad piloto. El contiene como especies predominantes de las bacterias aerobias con un particular *P. paucimobilis*. Sólo las trazas de fósforo (ácido fosfórico) y de bicarbonato son agregados al efluente que contiene alrededor de 5 a 15 mg/L de cianuros y 20 a 70 mg/L de tiocianatos.

Los rendimientos de eliminación obtenidos son:

91% - 99.5% CN totales
98%- 100 % WAD CN

La unidad funciona desde hace más de 10 años, una eliminación de más del 95% es obtenida también durante los períodos invernales con temperaturas de 10°C. Los mejoramientos sucesivos del procedimiento inicial han permitido:

- Bajar el costo de tratamiento del 40% entre 85 y 87.
- Bajar del 53% el costo de la tonelada de cianuros tratados.

El costo anual de funcionamiento (800.000-10⁶ US) representaría el 1,3% de lo costos (fuera de amortización) de extracción y de fábrica sobre el mismo período.

Como los costos de tratamiento del efluente de Homestake son globalmente estables e independientes del tonelaje, se pueden realizar economías en el momento que el volumen del mineral aumente.

Un estudio comparativo con el procedimiento al peróxido (H₂O₂) ha mostrado que el procedimiento biológico es menos caro en términos de inversión (60%) y en términos de funcionamiento (30%).

El caso la mina de Homestake aparece hoy en día, como un suceso técnico y económico, se pudo demostrar que un procedimiento biológico de degradación de cianuros (complejos) es una solución técnica viable económicamente.

Sin embargo, numerosas especies de plantas que poseen una actividad de tipo rhodanese podría presentar un interés en materia de transformación de cianuros.

5. ESTUDIO DE UN CASO

Como hemos precisado, la gran mayoría de los procedimientos de biodescontaminación estudiados, fueron puestos en marcha en la escala piloto.

Sin embargo, algunas aplicaciones industriales han visto su día de operación en los últimos años:

Homestake Mine (SD; USA) 1984
Lake Wood (Co; USA) 1992
USMX Green Springs (Ne; USA) 1992
Green Bank Gas Works (UK) 1988

Homestake Mine (South Dakota)

Se trata del primer ejemplo de un bioprocedimiento aplicado en la escala industrial por Mudeer y Whitlock sobre un efluente que provenía de un procedimiento de cinauración de mineral de oro.

Verano 81, Homestake inició un trabajo para aislar de las capas microbianas capaces de degradar los cianuros y el tiocianato. Después de numerosos estudios sobre la comparación de diferentes procedimientos biológicos: Lodos activados, "torre biológica", filtro aireado, etc..., el sistema de contactores rotativos biológicos en biomasa fija (biodiscos) fue retenido.

En 1984, Homestake depositó dos certificados U.S. patente 4,440, 644 y 4,461, 834; el uno sobre el procedimiento, el otro sobre las capas bacterianas específicas aclimatadas a los cianuros (libres y complejos Fe, Cu, Ni, Zn) y a los tiocianatos.

Trabajos posteriores han sido sobre los WAD CN (complejos de cianuros) su toxicidad específica.

El procedimiento en biodisco comprende cinco etapas: En las dos primeras etapas, los cianuros son degradados, después el proceso de nitrificación se lleva a cabo en las etapas finales del procedimiento después de la siembra con lodos en etapa de depuración urbanas.

La unidad de tratamiento arrancó con común inoculo, el efluente de la unidad piloto. El contiene como especies predominantes de las bacterias aerobias con un particular *P. paucimobilis*. Sólo las trazas de fósforo (ácido fosfórico) y de bicarbonato son agregados al efluente que contiene alrededor de 5 a 15 mg/L de cianuros y 20 a 70 mg/L de tiocianatos.

Los rendimientos de eliminación obtenidos son:

91% - 99.5% CN totales
98%- 100 % WAD CN

La unidad funciona desde hace más de 10 años, una eliminación de más del 95% es obtenida también durante los períodos invernales con temperaturas de 10°C. Los mejoramientos sucesivos del procedimiento inicial han permitido:

- Bajar el costo de tratamiento del 40% entre 85 y 87.
- Bajar del 53% el costo de la tonelada de cianuros tratados.

El costo anual de funcionamiento (800.000-10⁶ US) representaría el 1,3% de lo costos (fuera de amortización) de extracción y de fábrica sobre el mismo período.

Como los costos de tratamiento del efluente de Homestake son globalmente estables e independientes del tonelaje, se pueden realizar economías en el momento que el volumen del mineral aumente.

Un estudio comparativo con el procedimiento al peróxido (H₂O₂) ha mostrado que el procedimiento biológico es menos caro en términos de inversión (60%) y en términos de funcionamiento (30%).

El caso la mina de Homestake aparece hoy en día, como un suceso técnico y económico, se pudo demostrar que un procedimiento biológico de degradación de cianuros (complejos) es una solución técnica viable económicamente.

Green Bank Gas Work (Blackburn, UK)

El sitio de Green Bank Gas Work es un lugar de casi 10 hectáreas contaminada con los alquitranes, fenoles, metales pesados y cianuros (complejos). La contaminación impide el establecimiento de futuras industrias sobre el lugar.

Técnicas biológicas han sido puestas en marcha para tratar:

- 30.500 m³ de suelo (HAP, fenoles)
- 14.000 m³ de suelo (metales, cianuros) tratados en fosas selladas con arcilla.

El tratamiento biológico era la solución más económica (-70.000 US\$) y permitió en especial evitar transportar las tierras contaminadas.

US MX Green Springs (Ely, Nevada, USA)

El sitio de esta mina de oro, poseía dos montones agotados de mineral (600.000 toneladas cada uno) que habían sido disueltas en presencia de solución de cianuro.

La unidad igualmente, poseía un estanque de solución (lixiviadora) de 3,8 x 10³ m³, de donde era bombeada la solución hacia los montones, pasando por una serie de cinco filtros (carbón activo).

La solución contenía alrededor de 20 ppm WAD CN principalmente bajo la forma de complejos (Cu, Ni).

La metodología empleada consistió en utilizar las cinco columnas de carbón activo como soporte para una capa de pseudomonas (P pseudoalcaligenas) que habían sido aislados a partir del estanque. Han sido estudiadas las condiciones de la colonización del carbono, la elección del medio de cultivo (medio fosfato) y las diferentes condiciones operacionales (tiempo de estadía).

La colonización por Pseudomonas, y en condiciones no estériles, se mantuvo la misma después de varios meses de ensayo.

La biodescontaminación presentaba un rendimiento de abatimiento de los WAD cianuro de 60%. El oro pudo ser recuperado, precipitado sobre el carbón activo por la presencia de fosfatos, calcio y magnesio.

CONCLUSIONES

Los procesos de descontaminación biológica de los cianuros libres o bajo la forma de complejos metálicos han sido el objeto de numerosos trabajos de laboratorio y más recientemente de aplicaciones industriales logradas.

Hasta el momento, los procedimientos aerobios han sido particularmente estudiados.

Las consideraciones económicas hacen que este tipo de procedimientos constituya una alternativa también muy interesante sobre los efluentes que contienen igualmente compuestos orgánicos, éstos podrían ser degradados de una manera seriada.

Hasta el presente, estos tratamientos biológicos implican en general numerosas capas bacterianas autóctonas, naturales y seleccionadas por los ensayos, tanto en laboratorio como sobre los sitios industriales. El ecosistema depurador que se desarrolle es complejo y posee su propio mecanismo de regulación. De suerte que ellos presentan una gran ventaja en relación a los procedimientos (físico-químicos) de tender hacia una autorregulación.

Este concepto puede ser ilustrado por el ejemplo de Homestake Mine, convirtiéndose en un sistema casi pasivo no necesitando sino de intervenciones puntuales en comparación del procedimiento físico-químico de oxidación (H_2O_2 -Cu).

Estas características permitieron la reducción de los costos de funcionamiento y de elaboración de un procedimiento pudiendo hacer frente a las fluctuaciones del efluente limitando los riesgos de ineficacia.

También los procedimientos que hacen intervenir las plantas ameritan ser profundizados. En efecto, del hecho de su rusticidad de puesta en marcha, ellos pueden presentar grandes ventajas en el caso de explotaciones aisladas y/o sin infraestructuras.

Todo esto pasa por el estudio de las plantas locales las más aptas, resistiendo a los efluentes (condiciones PH, concentración en cianuros libres y totales, thiocianatos..) y permitiendo la degradación de los contaminantes. Una atención especial deberá ser entonces puesta al conjunto de procesos: Circulación, neutralización, oxigenación... de los efluentes.

EREESA - El Roble Exploracion y Explotacion S.A.

Carrera 43A No. 1 A S - 69

Of. 701

Commutador: 2660811 Fax: 3110166

A.A. 66995

MEDELLIN - ANTIOQUIA

COLOMBIA

OXIDACION DE SULFUROS Y DRENAJES ACIDOS

Autor: Mr. VERRAES Gérard

Escuela de Minas de Alés (Francia)-1996

Introducción

Es uno de los problemas más importantes asociados por las minas no interesando los minerales que sean explotados. Los sulfuros y especialmente la pirita bajo todas sus formas acompaña la mayoría de minerales y las sustancias energéticas. La encontramos en los estériles de la gran mayoría de minas y su presencia es inevitable en desechos de aguas contaminadas y ácidas (drenajes ácidos), quienes pueden solubilizar la gran mayoría de los metales pesados y aluminio. Los drenajes ácidos son entonces contaminantes por su acidéz y por los productos que ellos solubilizan.

1 Modelos naturales

1.1 Filón

Si aun existen sulfuros en la naturaleza, es que en ciertas condiciones ellos pueden ser estables. ¿Cómo se presenta un depósito de sulfuros en unión con la superficie?

Para ensayar, de explicar racionalmente tal formación, tomemos como ejemplo una fuente que esté en una zona quebrada, en la cual las aguas superficiales se pueden filtrar y supongamos que este filón contiene:

- Pirita FeS_2

- Calcopirita CuFeS_2

- Galena PbS

Qué puede uno concluir de ésta observación de medios naturales ?.

1) Que los sulfuros pueden ser estables indefinidamente en agua privada de oxígeno libre y circulando lentamente; este es el caso de las partes profundas de los niveles freáticos.

2) Que la alteración de los sulfuros se extiende hasta donde penetra el agua lluvia cargada de oxígeno.

3) Que bajo el nivel freático, los residuos de materia orgánica ocasionados por las aguas lluvias son suficientes para crear un medio reductor, permitiendo la precipitación de sulfuros de segunda generación a partir de los metales puestos en solución. En la parte oxidada del filón.

1.2 Masa de mineral en afloramiento.

Qué sucede en la zona de oxidación

Una búsqueda llevada a cabo en un afloramiento de conglomerado mineralizado por un equipo de la universidad de Montpellier nos puede ayudar a comprender este mecanismo.

Este equipo instrumentalizó un afloramiento de conglomerado mineralizado y suficientemente agrietado conteniendo sulfuros y baritina. La “roca del diablo”, situado cerca de Bédarieux.

Del punto de vista de su morfología, ésta roca reúne en la parte superior de un yacimiento que está atravesado por numerosas grietas y contiene numerosas geodas. La instrumentalización hecha por medio de sondajes, permitió medir “in-situ” lo que pasaba en el seno del macizo, en diferentes sesiones y de analizar al mismo tiempo las aguas que emanan del macizo, las aguas que cambian en las diferentes partes del mismo.

El funcionamiento de éste macizo era función de la lluvia, después de las fuertes lluvias el macizo era saturado de agua y éste tenía una química homogénea e idéntica a la de las emanaciones. Entonces se encontraba una fuerte proporción de iones SO_4^- , Ba, Sr, Fe, Zn .

Después de la lluvia, el macizo perdía progresivamente el agua de saturación y algunos geodas conservaban una cierta cantidad de agua, mientras que la mayor parte de la grietas permanecían húmedas y eran invadidas por el aire.

En ese momento, para gran sorpresa de los investigadores aparecían en el macizo una gran cantidad de medios químicos diferentes de los cuales cada uno iba a evolucionar en función de la cantidad de agua detenida y del contacto mas o menos pronunciado que tenía con la atmósfera a través de las grietas. Entonces podía uno asistir a una sucesión de medios que evolucionaban hacia un polo u otro, a veces separados solamente de una decena de centímetros.

Al mismo tiempo, en una geoda podían aparecer cristales neo-formados de sulfuros, entonces como la geoda vecina veía el depósito de carbonatos o de sulfuros sólo las fisuras conservaban un medio oxidante húmedo, propicio a la acción de las bacterias.

Estas variaciones del medio de depósito eran frecuentemente debidas a infinitas variaciones del contenido en materia orgánica (líneas de restos de polens) y a las diferencias débiles de conexión con el aire ambiental.

Este estudio muestra en claro que las reacciones en un medio agrietado pueden ser mucho más complejas que los que describen las ecuaciones deducidas de los ensayos de laboratorio.

Los “micro-medios” que fueron estudiados en estos trabajos pueden igualmente encontrarse en la tasa de estériles y parecen función de la verdadera permeabilidad del sistema al aire y al agua. También parecería que la gran parte de reacciones aparecen en el período de pocas lluvias, cuando los sulfuros están en contacto del aire húmedo o de un ligero hilo de agua.

2) Reacciones en una mina

La mina crea en el yacimiento una permeabilidad “en grande”. Durante los trabajos habrá también una baja del nivel freático debido al agua efluente.

También intervendría un tercer factor, la detención de los terrenos que generan una gran cantidad de fisuras y microfisuras que permitirán una gran superficie de contacto entre los sulfuros residuales y el aire.

Durante la duración de los trabajos, los sulfuros puestos en contacto con el aire húmedo de la mina van a generar una familia que son los sulfatos hidratados.

Estos sulfatos bajo la forma de agujas, de hilos o de cristales, pueden por su fuerza de cristalización hacer explotar el mineral y también crear nuevas fisuras.

Los más comunes de éstos sulfatos son:

La gosharita: $\text{Zn SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La metanterita: $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La Chalcantita: $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

La espomita: $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La morenosita: $\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La bielerita: $\text{CO SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La ilesita: $(\text{MnFeZn}) \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Todos éstos sulfatos son muy solubles por ejemplo la solubilidad de la gosharita es del orden de una mol por litro.

Después de estar la mina cerrada, las aguas montan progresivamente para alcanzar el nivel freático regional. Las aguas que invaden la mina son aguas de origen superficial cargadas en oxígeno disuelto.

Las aguas que invaden la mina son aguas de origen superficial, cargadas en oxígeno disuelto.

Los sulfatos procedentes creados son solubilizados e ionizados. Encontraremos entonces en éstas aguas una gran cantidad de iones Zn^{++} , Mn^{++} , Fe^{3+} , Mgt , SO_4^- , lo que bajará el PH hasta los alrededores de 3 y permitirá las reacciones de una posterior oxidación.

En estas reacciones que estudiaremos en los capítulos siguientes, los elementos más importantes son el Fe^{3+} y la Pirita.

El cierre de una mina y su inundación procurará condiciones extremadamente favorables a una degradación rápida de los sulfuros residuales y a su transformación en sulfatos, porque se tiene al mismo tiempo: el oxígeno en solución y una enorme concentración en iones Fe^{3+} .

La actividad de las bacterias ayuda esta rápida degradación y las microfisuraciones del macizo, generados por la actividad minera son igualmente un elemento que favorece el proceso. Entonces es normal que las aguas del efluente de una mina cerrada, permanezca durante largo tiempo ácido y cargado de diversos iones.

Esta reacción no se detendrá sino cuando todos los sulfuros en contacto con el agua sean degradados o cuando las condiciones de oxido-reducción de la parte profunda del nivel freático no permitan más la oxidación de Fe^{2+} en Fe^{3+} .

En este caso, sólo la superficie del nivel freático podrá permitir la oxidación y permanecerá activa. Vemos entonces que la inundación de una mina en actividad va a ser seguida de una fuerte actividad de generación de sulfatos, seguida de una lenta disminución de ésta. Las experiencias en este dominio son numerosas y muestran generalmente que la máxima actividad se hace en los 10 primeros años y que el régimen medio es prolongado al final de 25 años.

La total desaparición de la contaminación puede tardar de 250 a 400 años.

Qué remedios puede uno imaginar para combatir este flajelo ?.

Si uno se fija solamente en pura química, los remedios deben combinar dos factores:

- 1) El factor PH quien es el regulador de la velocidad de degradación.
- 2) El factor óxido reducción quien es el regulador de la actividad Fe^{2+}/Fe^{3+} .

a) El P.H.

Cuando más es básica y menos la reactividad de la pirita y de los otros sulfuros es fuerte. Entonces puede uno imaginar en rellenar la mina con calcáreos que tendran como acción la de conservar el agua de la mina a un PH al rededor de 6,5- 8.

b) El factor óxido reducción

Cuando menos hay oxígeno libre en el agua en contacto con los sulfuros y menos grande es la actividad Fe^{2+}/Fe^{3+} en relación de la Pirita. Entonces puede uno imaginar rellenar la mina con una gran cantidad de materiales orgánicos que se van descomponiendo al consumir el oxígeno libre e impiden la formación de sulfatos. En el fondo de la mina, esta actividad puede también conducir a la

activación de bacterias sulfato reductoras que permitirán la precipitación de metales bajo la forma de nuevos sulfuros.

Como el primer método no es peligroso, el segundo debe ser utilizado con precaución. Hay enormemente tipos de materias orgánicas y ciertos descomponiéndose que pueden generar productos más problemáticos que los sulfatos.

Si uno observa que la reacción comienza rápidamente es necesario que una parte de la materia orgánica sea fácilmente soluble (azúcares), el resto debe estar compuesto esencialmente de celulosa sin que ésta contenga metales contaminantes.

Los peligros son:

- La generación de una gran cantidad de gas carbónico CO_2 , debido a la formación aerobia que aparece al comienzo y que va a consumir el oxígeno.
- La generación de metano (CH_4), que puede crear una atmósfera explosiva en las galerías superiores y en los lugares conectados con la mina.
- La evacuación en superficie del agua desprovista de oxígeno que puede ser peligrosa para las corrientes de agua.

3) Reacciones de una acumulación de estériles derivados.

En este caso, uno se encuentra en presencia de sulfuros dispersos en una masa que recibirá periódicamente aguas lluvias y que estará en contacto con el aire ambiental.

La reactividad de los sulfuros en tal contexto es extrema y ella no cesará en principio como después de la desaparición total de los sulfuros.

En sesión seca, los sulfuros están en contacto con el aire húmedo y generan eflorescencias de sulfatos semejantes a los producidos en una mina en actividad, pero la gran división de sólidos en la masa acarreará una superficie de contacto más importante y entonces una reactividad todavía más grande.

En sesión húmeda, los sulfuros serán lavados por las aguas lluvias, lo que producirá:

- Efluentes ácidos muy cargados en iones SO_4^- , Fe^{2+} , Zn^+ .

- La limpieza de las superficies de los sulfuros, que de hecho podrán de nuevo ser corroídos en la próxima sesión seca.

En los países sometidos a una evaporación (clima tropical seco, clima desértico), se podrá notar una ascensión capilar en la cual el agua prisionera del macizo subirá hacia la superficie "bombeada" por el aire seco y depositará en la parte superficial las sales solubles que produce.

Este fenómeno es frecuentemente visible y ocasiona generalmente la destrucción por salinidad de las plantas que estén en la superficie.

En todos los casos, si uno deja a la acción de la naturaleza, el resultado será el mismo; es decir, una degradación de los sulfuros de los efluentes ácidos muy cargados en iones.

Cada vez, puede uno señalar factores agravantes y factores retardantes.

a) Factores agravantes

Estos juegan sobre el tiempo de reacción, es decir que ellos favorecen una degradación más rápida y luego una mayor contaminación en un tiempo corto, pero estos factores nada cambiarán en el fenómeno de fondo.

Estos son:

1) La División de los materiales.

Es un factor agravante hasta un diámetro de $0,64 \mu$, cuanto más sean finos los materiales y mas grande la superficie de contacto, la velocidad de reacción será más acelerada. El límite de $0,64 \mu$ es un límite físico. Por encima, los materiales tienen un comportamiento de arena y el agua lluvia puede circular y el aire puede penetrar. Por debajo, los materiales tienen un comportamiento de lodos

con una débil permeabilidad y la reactividad misma de estos lodos tiene tendencia a rellenar los poros y a retardar las reacciones.

2) Naturaleza de los sulfuros

Para un mismo sulfuro, la Pirita por ejemplo, el tipo de cristalización y el estado de los cristales puede aportar grandes variaciones en la reactividad. La Pirita menos reactiva es la Pirita cúbica poco tectonizada. La Pirita más reactiva es la Pirita romboidal (ver siguiente capítulo). Lo que es importante para predecir una reactividad no es el contenido en sulfuros, que indicará la cantidad total de sulfatos que emana la masa, sino también la naturaleza de éstos. En todos los casos, los sulfuros se alteran pero los daños que ellos generan serán más o menos repartidos en el tiempo.

b) Factores retardantes.

Estos serán:

1 Impermeabilidad del almacenamiento

Es cierto que los vectores de la degradación están en el aire y el agua, Si disminuye su aporte en la acumulación, disminuirá la velocidad de su reacción.

Esta impermeabilidad es hecha frecuentemente con arcilla compacta, lo que es un buen método. Cada vez, es necesario vigilar que ésta cobertura de impermeabilidad no sea abierta a largo término, por las raíces de los árboles, los animales y los insectos (termitas por ejemplo).

Habría entonces que cubrir la cobertura impermeable, con una capa de granulados (gravillas), después por un suelo vegetal, con el fin de separar definitivamente la parte viva de la parte tóxica.

Esta cobertura no puede impedir totalmente las reacciones, pues siempre habrá suficientemente humedad y aire para que ellas se produzcan, pero esta cobertura retardará las reacciones durante un largo período, lo que podría exhalar raras efluentes soportables para el medio ambiente.

2 El aumento de productos retardantes.

Estos productos deben ser aumentados a medida que se forman los montones. Se trata de la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y de fosfato de Calcio. La Cal dona el PH de las aguas básico y disminuye la reactividad de los sulfuros. Los fosfatos se combinarán con el hierro en la parte superior de los granos, para dar una capa impermeable de fosfato de hierro. Este tratamiento puede disminuir considerablemente las reacciones.

3 Naturaleza de la ganga.

Si el montón está compuesto por una pequeña cantidad de sulfuros ahogados en una gran masa de ganga y si la ganga es calcárea o dolomítica, los granos de ganga reaccionan con sulfatos metálicos liberados, para precipitarlos bajo la forma de hidróxidos y generar los sulfatos de calcio y de magnesio. Estos productos son menos problemáticos para el medio ambiente y tendrán una tendencia a auto-estancar el montón, ocupando progresivamente todos los vacíos y absorbiendo el agua que esté presente. Es necesario recordar, que un cristal de yeso (sulfato de calcio natural) contiene dos moléculas de agua. Esta reacción no puede ser eficaz todas las veces, si los montones, no están bien apagados. El yeso como la epsomita son productos solubles que pueden entonces ser lavados por las aguas de infiltración.

4 Qué hacer para crear un montón poco reactivo ?.

Una parte de las respuestas a esta pregunta han sido dadas en la presentación de los factores agravantes y retardantes.

1) Separar los productos reactivos de los productos inertes.

Es mucho más fácil tratar correctamente una pequeña cantidad de productos que un gran volumen. Esta separación se puede hacer por flotación diferencial o por gravedad. Frecuentemente ella presenta el interés suplementario de poder recuperar más sustancias a valorizar.

2) Constituir un Stockage en almacón.

Los montones más reactivos son los montones donde el experimento de las granulometrías y la débil compactibilidad permiten que el agua y el aire penetren libremente.

Para limitar la reactividad de los montones es necesario entonces limitar estos dos factores, una de las mejores soluciones es constituir un montón por capas compactas y sucesivas (figura 2.1 y 2.2). Estas capas deben tener una inclinación que permita que el agua corra sin filtrarse .

La parte superior del montón debe estar igualmente compacto y tener una inclinación o desnivel hacia los recolectores en chorro. Esta técnica permite limitar las avalanchas (derrumbes) y al mismo tiempo evita las acumulaciones superficiales de agua que se infiltraron en el montón.

3) Rehabilitar la superficie de los montones de tal manera que ésta rehabilitación limite al máximo las infiltraciones.

Para poder hacer ésto, es necesario que las partes rehabilitadas, cada una tenga unas inclinaciones propias que dirijan la corriente de agua sobre una red de recolección de aguas que pueden ser reenviadas sin tratamiento al medio ambiente.

4) Drenar el montón.

Antes de depositar los primeros elementos del montón, es necesario constituir en la base una red de drenajes permanentes que tendrán dos usos:

- a) La recolección de los efluentes tóxicos que permitan ser tratados.
- b) La baja del nivel freático en el montón que disminuirá las posibilidades de alteración.

Los drenajes deben ser definitivos y no colmatables. Los mejores drenajes están constituidos de discos o gruesas piedras sobremontadas de gravilla y de arena.

5) Para el montón de productos reactivos que serán separados

Es conveniente para éstos productos una alta reactividad de combinar varios factores para disminuir al máximo su perjuicio y si es posible impedirlo.

Este tipo de montón debe ser constituido sucesivamente por (Figura 2.3):

- **En la base un sistema de drenaje que será implantado en el terreno natural.**
- **Encima de éstos drenajes, una capa de arcilla compacta en forma cóncava para recolectar los eventuales efluentes hacia el centro (espesor > 1m).**
- **Los productos a almacenar, mezclados a retardantes (fosfatos, cal).**
- **Una cubierta de arcilla compacta en forma convexa (pendiente hacia el exterior del montón) (espesor > 1m).**
- **Una de capa de gravilla (espesor 1m).**
- **Suelo vegetal.**

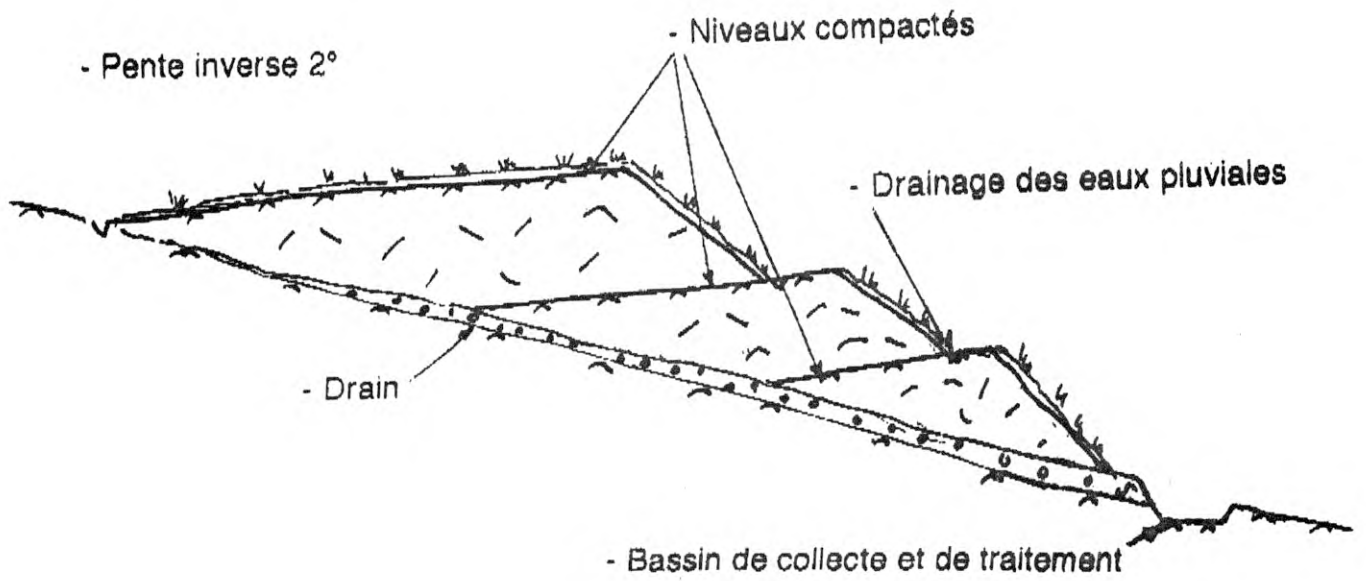


Figure 2.1 - Stockage de stériles faiblement réactifs.

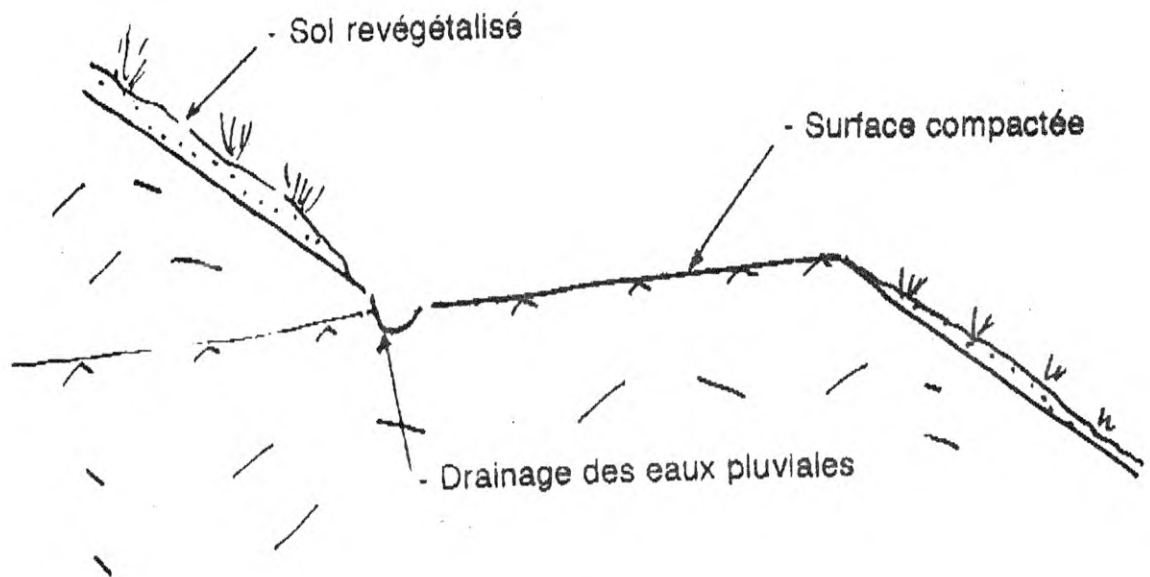


Figure 2.2 - Détail d'une base de talus

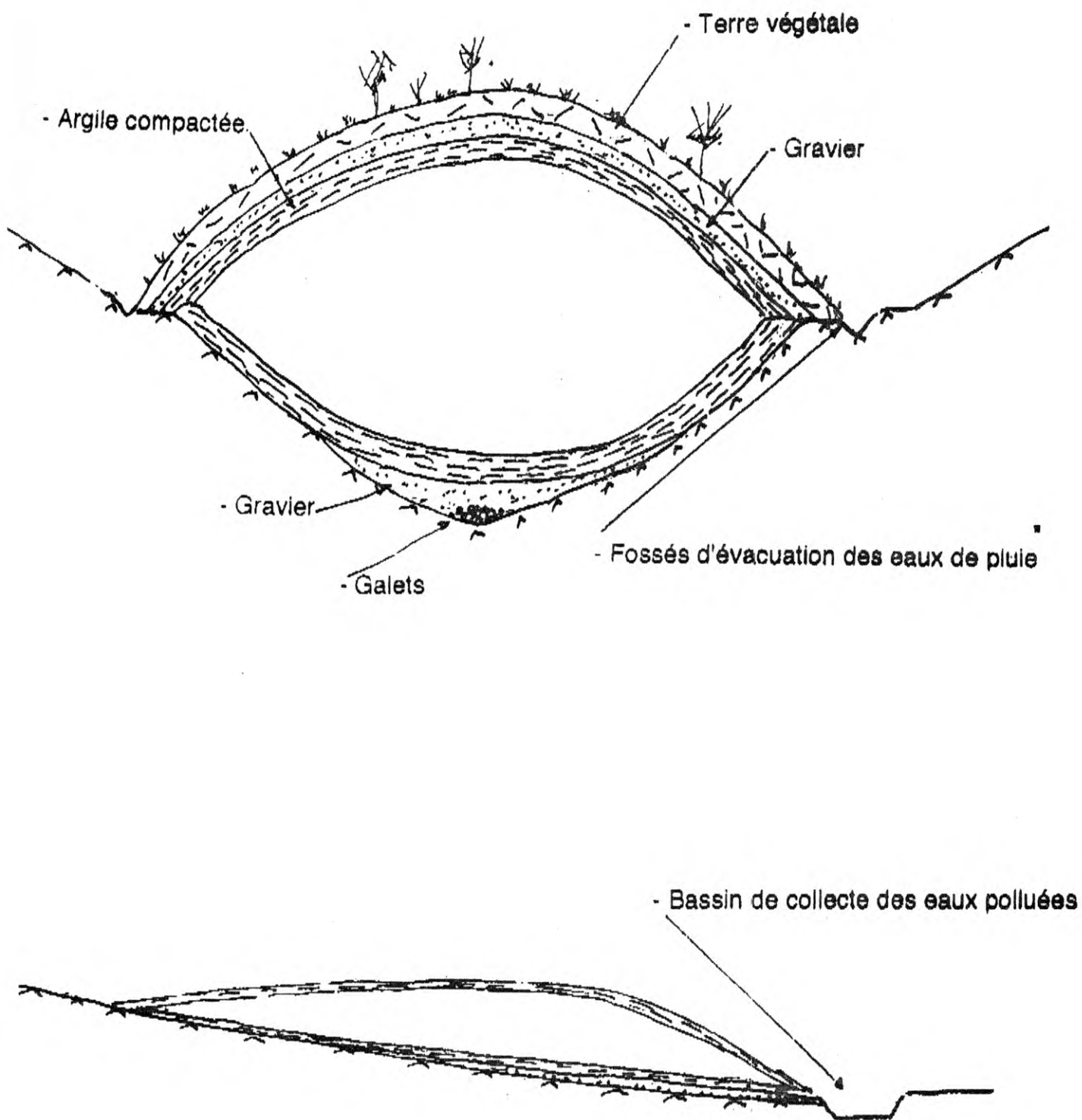


Figure 2.3 - Stockage de stériles réactifs

Se podrán dirigir las corrientes de agua hacia el medio ambiente y poner a la salida del drenaje un estanque de recolección para permitir el análisis y el eventual tratamiento de los efluentes si los hay.

Normalmente, si el montón está bien hecho no debe tener efluentes que salgan.

5 Las diversas formas de Pirita y su reactividad.

Los estudios de mineralogía describen dos formas principales de sulfuros de hierro, la pirita (cúbica) y la marcasita (ortorrómbica).

Esta descripción es un hecho muy reducido y cubre todo un conjunto de productos que se encuentran en las rocas eruptivas y sedimentarias y en asociación con la mayor parte de los yacimientos de otros minerales, cada vez que las condiciones de los depósitos hayan tenido un carácter ligeramente reductor.

Puede uno señalar por ejemplo, otras dos formas de este sulfuro.

- La melnikovita, formada de pequeñas esferas de sulfuros de algunas micras de diámetro. Este sulfuro es muy frecuente en los calcáreos y los mármoles los cuales dan un color azul.

- La pirita romboidal formada de esferas de pirita asociadas en rácimo. Cada una de éstas esferas (tiene entre 5 y 10 μ de diámetro y un rácimo puede contener 30 μ). Esto es frecuente en los mármoles, shales, esquistos bituminosos. Se encuentra siempre en las rocas de color gris oscuro a negro que han sido débilmente metamorfizadas. Se trata sin duda de la expresión más primitiva de la pirita como resultado de la acción sulfato-reductora de las bacterias.

Para una misma cantidad de sulfuros presentes en una roca, la reactividad de ésta varía en función del sulfuro presente y de su microfisuración. Puede uno por experiencia decir que la reactividad será creciente entre: Pirita, marcasita, pirita romboidal, melkinovita.

Esta relación no tiene carácter cifrado, ella depende directamente de la superficie de contacto entre el sulfuro y el agente de oxidación. Si uno se fija simplemente en la granulometría para los granos de 100 μ de diámetro medio,

ésta superficie de contacto es 3000 veces más elevada en la pirita romboidal que en la pirita masiva cúbica.

Para la marcasita , el caudal de éste sulfuro predispone en las alteraciones de largas agujas de éste cristal.

Entre una pirita maciva y una marcasita, ésta superficie de contacto puede ser de 100 a 500 veces más elevada.

La escala de reactividad para una misma granulometría puede entonces expresarse tomando la reactividad de una pirita maciva como unidad.

Pirita maciva 1
Pirita tectonizada 10 a 100
Marcasita 100 a 500
Pirita romboidal 1000 a 3000
Melkinovita 49000 a 147000

Estas cifras indicativas son cada vez a moderar por la diseminación de productos reactivos en su matriz.

Para los cuatro primeros productos, la escala es válida para una granulometría vecina de 20 μ .

La melkinovita como sulfuro es generalmente ahogada en caliza relativamente poco reductora y donde las aguas de impregnación tienen un PH muy elevado. Es normal que a pesar de su fuerte reactividad específica uno puede encontrar todavía este sulfuro bajo su forma primitiva sin que él sea alterado.

6 Las reacciones de oxidación.

Ellas han sido estudiadas por numerosos autores que se han preocupado por el ensanchamiento en el medio ambiente por los efluentes ácidos provenientes de los montones de estériles mineros y de las viejas minas.

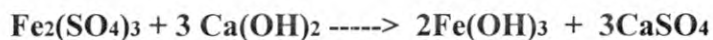
Cuando las piritas son expuestas al aire y a la humedad, ellas se oxidan en sulfato férrico y ácido sulfúrico. En función de la calidad de la ganga asociada a la pirita de otros productos pueden nacer por la reacción de ácido sulfúrico sobre los componentes de la ganga. La sal soluble más frecuente es el sulfato de

aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) pero todas las otras sales pueden igualmente existir particularmente las sales metálicas pesadas.

Cuando el PH sube alrededor de 4 por adición de caliza o por mezcla con agua más básica, se observa la precipitación de un depósito llamado "yellow boy" que es formado por una mezcla de hidróxidos de hierro y de aluminio.

Este precipitado que da a los ríos un color rojo - naranjado arrastra frecuentemente con él los metales pesados en solución.

Las reacciones de precipitación son las siguientes:

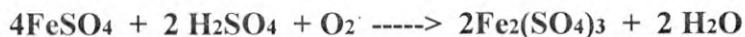


En el momento de la oxidación tres tipos de reacciones pueden producirse:

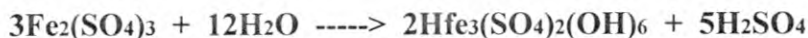


Esta es una reacción aerobia que puede producirse en medio estéril, pero donde la rapidez es fuertemente aumentada por la intervención de bacterias ferro-oxidantes. La velocidad de reacción en presencia de bacterias puede ser de 10^8 veces superior a la de un medio estéril.

La segunda reacción en medio igualmente aerobio puede describirse como sigue:



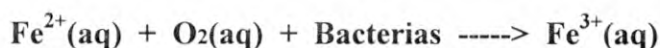
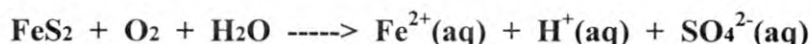
La tercera reacción necesita un tiempo más largo y las condiciones anaerobias. Esta es una reacción de hidrólisis. Se puede escribir:



Esta última reacción es muy productora de ácido sulfúrico. Ella da un compuesto metaestable en las condiciones oxidantes.

Nosotros vamos a ensayar en detalle después de la primera reacción a fin de estudiar los factores y las velocidades.

Las reacciones simplificadas se pueden resumir así:



Durante la oxidación de la pirita, los finos granos oxidados por THIOBACILLIUS FERROXIDANS o por una reacción química abiótica, thiobacillius acelera el ritmo de la reacción.

Hay entonces dos oxidantes posibles para la pirita que son el oxígeno y el ion férrico (Fe^{3+})- figura 4.

El ion férrico puede intervenir con muy poco oxígeno (0,2 atmósferas).

De los ensayos mismos en laboratorio en las dos condiciones han mostrado muy poca diferencia en el ritmo de la reacción.

El ritmo de reacción puede ser muy rápido. Por ejemplo, a un PH de 1, el 50% de la carga en iones férricos han sido reducidos alrededor de 3 m² de pirita en suspensión en un litro de agua en menos de una semana.

Por el contrario, en ausencia de iones férricos, no se ha observado alguna reacción en una semana.

La tasa de oxidación de Fe^{2+} por Fe^{3+} en presencia de oxígeno es entonces una función del PH. Puede ser estimado por medio de dos ecuaciones.

Para un PH superior a 4.5 y a 25°C, se tiene:

$$\frac{-d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = K[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2]^2$$

Donde $K = 1 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Para ésta última reacción la influencia de otros iones en la solución conlleva a cambiar el factor $[\text{Fe}^{2+}] =$

- En presencia de lignitos formando complejos fuertes con $[\text{Fe}^{2+}]$ como pirofosfatos, fluoruros, dihidrógenos fosfatados, la reacción utiliza el factor $[\text{Fe}^{2+}]$

- En presencia de iones formando complejos moderados a fuertes como los sulfatos y los cloruros, se debe utilizar $[\text{Fe}^{2+}]^2$.

A un PH alrededor de 4.5 la oxidación abiótica de Fe^{2+} decrece y la oxidación bacteriana se vuelve preponderante.

A un PH de menos de 3, la solubilidad del hierro creciente resulta de un crecimiento importante de la tasa de oxidación de la pirita por Fe^{3+} .

El punto importante es que las reacciones 1 y 2 son las reacciones oxidantes que necesitan condiciones aerobias.

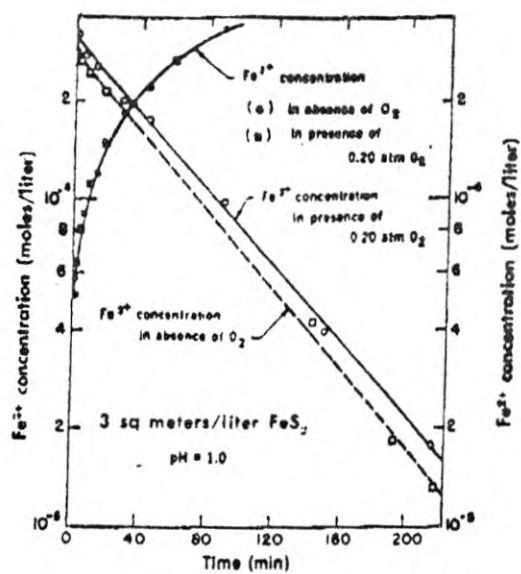
La reacción 3 que es ciertamente la más productiva en ácido es una reacción anaerobia (Singer y Stumm 1970).

La mayoría del ácido sulfúrico, se puede encontrar en las aguas de minas diversos sulfatos de aluminio, sodio, potasio asociados a la sílice, cloruros y fluoruros como también trazas de elementos.

Las investigaciones sobre el terreno han mostrado que la oxidación de Fe^{2+} en los drenajes naturales de minas con un pH vecino de 3 fueron mucho más rápidas que las obtenidas en laboratorio. Para explicar esto, se ha buscado la acción del sulfato férrico, del sulfato cuproso, del manganeso II, del aluminio III, etc..

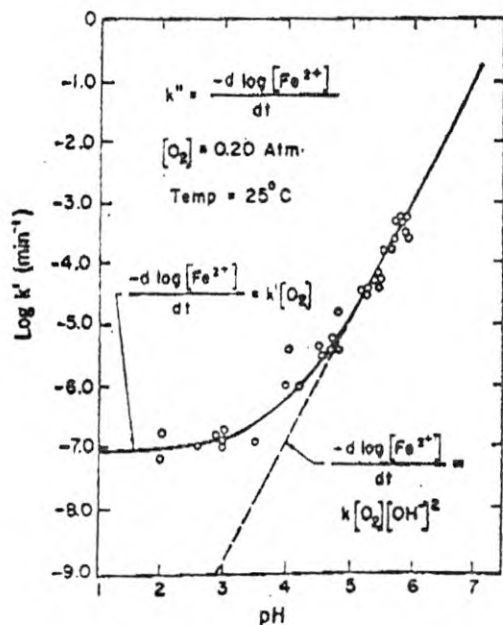
En la práctica, comparando las reacciones hechas con aguas de minas esterilizadas y no esterilizadas, se puede decir que el factor más importante semejante a la acción de los microorganismos que pueden aumentar la rapidez de la reacción por un factor próximo de 10^6 .

Para la calcopirita, un mecanismo equivalente es sin duda aplicable. Los sulfuros dobles de cobre y de hierro son oxidados por Fe^{3+} y el Fe^{2+} resultante es reoxidado con la ayuda de microorganismos.



temps de réduction des ions ferriques en ions ferreux en présence et en absence d'oxygène.

Fig. 41. Reduction of ferric iron and increase in dissolved ferrous iron in the presence and absence of oxygen.



taux d'oxygénation des ions ferreux en fonction du pH dans des conditions abiotiques.

Fig 42 Oxygenation rate of ferrous iron

7. CONCLUSIONES

De todo ésto, se puede sacar en conclusión que:

- Las reacciones en un medio ambiente natural son con frecuencia más complejas y más rápidas que aquellas estudiadas en un laboratorio.
- La oxidación de las piritas es ineluctable si se dejan en presencia del agua y del aire.
- Estas reacciones arrastran la liberación del ácido sulfúrico y de diversos sulfatos así como también otros ácidos resultantes de la acción del ácido sulfúrico sobre los componentes de las rocas encajantes.
- Este problema debe ser tratado en la fuente, puesto que es muy difícil a combatir cuando la reacción ha comenzado. Esta es una reacción que se automantiene.

8. DURACION DE LAS REACCIONES

En función de lo anterior, se puede imaginar sin pena que la duración total de reacción será muy variable en función de la naturaleza de las piritas, de la permeabilidad del montón y del clima.

Toda vez, diversos ejemplos tomados en Australia (Davis 1987), en Suecia (Hakanson 1989), en Africa del sur (Cartwright 1983) y en Francia nos muestran que ésta reactividad puede extenderse por varias centenas de años (entre 400 y 500 años).

Los modelos matemáticos han sido creados a partir de 4 diques en estériles australianos estudiados en 26 años, sin tomar en consideración los factores intrínsecos en los sulfuros, pero teniendo en cuenta la granulometría media del depósito de estériles.

Los resultados presentes en las gráficas muestran una intensa actividad en los 25 primeros años y una duración total de reacción entre 300 y 510 años (Davis y Ritchie 1987).

En todos los casos, al cabo de 250 años la reactividad permanece alrededor del 20% de la reactividad inicial.

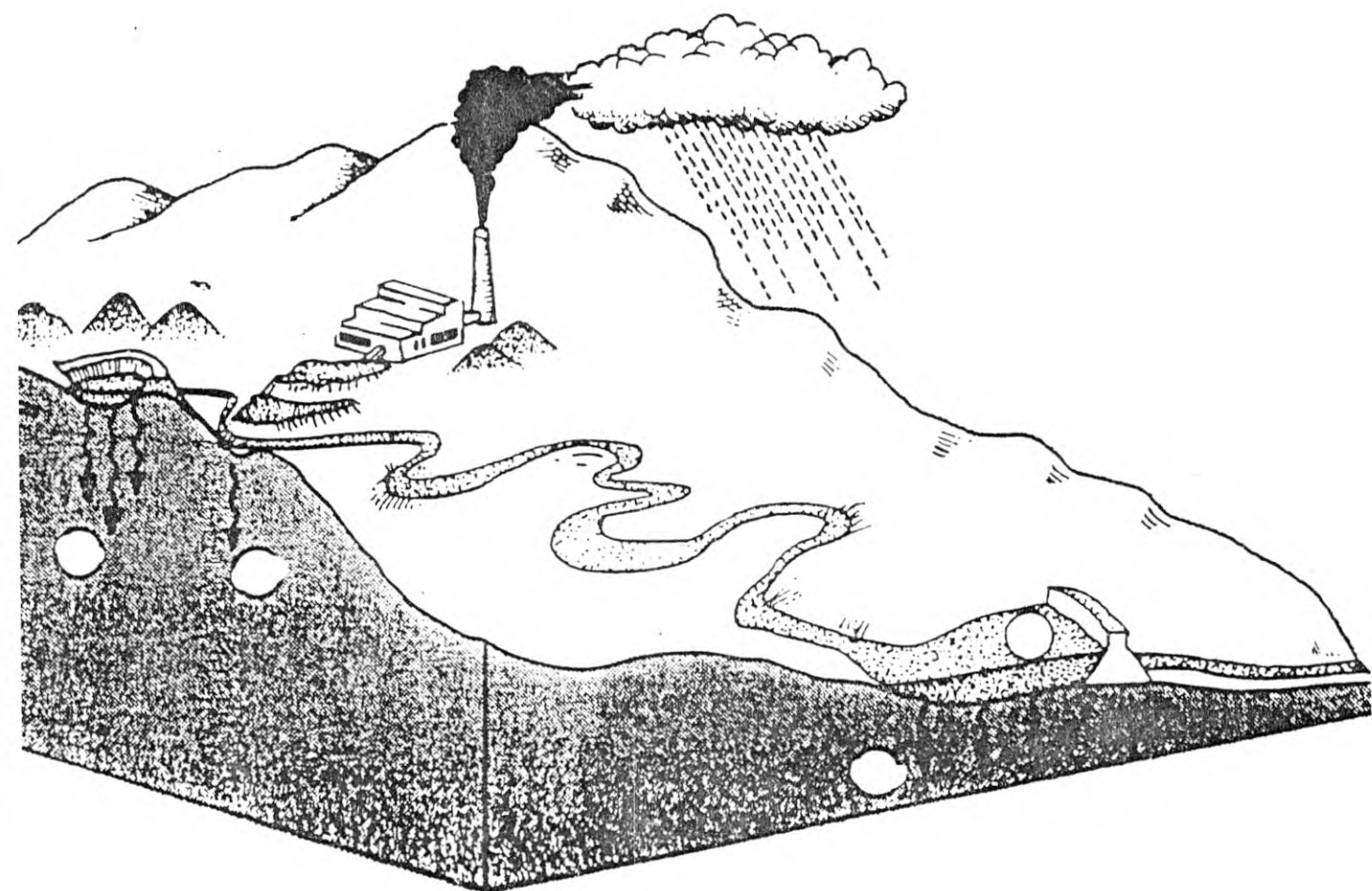
Al cabo de los 26 primeros años, las principales reacciones se sitúan entre 6 y 8 metros de profundidad como lo muestran los termogramas (la oxidación de la pirita era exotérmica por lo que la medida de las temperaturas es también un medio para situarla).

Todas las informaciones convergen entonces para decir que dejados o simplemente revegetalizados, los diques en estériles contienen sulfuros que van a tener una duración de contaminación larga (varias centenas de años) y prácticamente no medibles. Este es entonces un problema agudo, tanto más importante que los volúmenes de materiales extraídos que han creado de manera exponencial en los últimos cien años y que comenzamos solamente a medir sus efectos.

ACTIVIDAD MINERA

Autor: Mr. ROUSSY Jean
Escuela de Minas de Alés (Francia)-1996

TIPOS DE CONTAMINACIONES



TIPOS DE CONTAMINACIÓN RESULTANTES DE UNA EXPLOTACIÓN MINERA

Contaminación primaria:

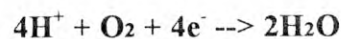
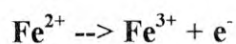
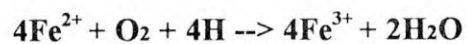
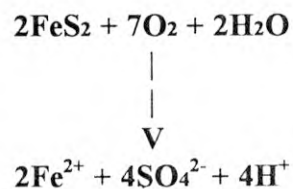
- * Residuo rocoso
- * Estériles
- * Escoria

Contaminación secundaria:

- * Aguas almacenadas en pozos --> ellas contaminan por infiltrar las aguas subterráneas.
- * Sedimentos en el río --> contaminación subterránea por aguas en depósito
- * Depósito para sedimentos
- * Contaminación del suelo por el aire

Contaminación terciaria:

Sedimentos en el río y sobre el terreno inundable.



Primera fase:

En presencia de agua, de oxígeno disuelto y con bacterias, el hierro es SOLUBILIZADO.

Segunda fase:

En un segundo tiempo, el ión ferroso es oxidado en ión férrico

MINAS ABIERTAS

MINAS DE CARBÓN

CARACTERISTICAS MEDIAS (mg.L⁻¹)

Calcio	2-25
Magnesio	6-160
Sodio	3-25
Sulfatos	15-420
Sulfitos	0,5-2
Cloro	3-80
Carbonato Bicarbonato	3-80
Hierro	5-40
Extrato seco	10-800

MINA DE COBRE

Se encuentra, en las aguas efluentes, los compuestos siguientes:

- Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Cd, As...

Las concentraciones, en estos compuestos, varían de un sitio a otro.

pH	2,7
Manganeso	100
Hierro	5950
Cobre	210
Cinc	32
Cobalto	20

Características (mg.L⁻¹)

CARACTÉRISTIQUES DES EFFLUENTS CYANURÉS APRÈS TRAITEMENT AU SULFATE FERREUX

CAS D'UNE MINE D'OR (FRANCE)

<u>Composés cyanurés</u>		mg / l
thiocyanate (SCN^-)		280–450
cyanures totaux] (CN^-)	20–190
cyanures WAD		20–80
cyanure libre		< 10
<u>Autres éléments</u>		
ammonium (N-NH_4^+)		8–28
nitrite (NO_2^-)		1–10
nitrate (NO_3^-)		8,5
sulfate (SO_4^{2-})		4000
fer total		30–70
cuivre total		0–130
sodium		1350
calcium		560
potassium		50
nickel		0,9
arsenic		< 2
pH		8,0–8,5

DÉGRADATION BIOLOGIQUE DES EFFLUENTS CYANURÉS DE HOMESTAKE MINE

Caractéristiques des eaux de la mine et du bassin de décantation (les taux 70/30 et 50/50 d'eau mine / eau décantation respectivement en hiver et en été sont utilisés pour l'étape de détoxification biologique) (d'après Whitlock et Mudder, 1985). Toutes les valeurs sont exprimées en mg l^{-1} excepté le pH.

Paramètres	Eau de la mine	Eau du bassin de décantation
thiocyanate 1 - 16	110 - 240	
cyanure total	0,1 - 0,5	7 - 30
cyanure WAD	0,02 - 0,10	4 - 20
fer	0,1 - 10	1,5 - 6
cuiivre	0,07 - 1,6	1,4 - 6
nickel	0,01 - 0,04	0,2 - 0,4
zinc	0,01 - 0,1	0,01 - 1,5
ammoniaque (N)	5 - 6	< 1
phosphore (P)	trace	trace
pH	5 - 6,5	7 - 9,5
température (°C)	21 - 29	1,5

MINAS DE TURBAS

Las aguas efluentes son ricas en materias orgánicas y coloidales, en hierro, fósforo y nitrógeno amoniacal (NH_4^+)

Las aguas son coloreadas.

Ejemplo finlandés:

DCO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	Hierro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fósforo total ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Azote total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
15 - 100	2 - 10	20 - 160	0,9 - 4,5

MINAS CERRADAS

MINA DE CARBÓN

Parametros	Influente
pH	3,5
MEST (mg.L⁻¹)	10
Hierro (mg.L⁻¹)	240
Manganeso (mg.L⁻¹)	45
Sulfatos (mg.L⁻¹)	4200
Calcio (mg.L⁻¹)	560
Magnesio (mg.L⁻¹)	440

MINA DE PIRITA

pH	2-2,5
Sulfatos	6 a 7 (g.L⁻¹)
Hierro	2 a 2,5 (g.L⁻¹)
Aluminio	0,1 a 0,15 (g.L⁻¹)
Magnesio	50 (mg.L⁻¹)
Calcio	180 (mg.L⁻¹)
Sodio	20 (mg.L⁻¹)

En 1975, un informe en los Estados Unidos, indica que las minas de carbón son responsables del 97% de la contaminación de los ríos. De los desechos producidos por otras minas, el 39% es debido a las minas de cobre.

Pinal Creek, en Arizona, es un buen ejemplo de fuente de polución que proviene de una mina de cobre. Todas las aguas del sitio están recolectadas en un estanque; "Webster".

Algunos objetivos de este estudio son comprender las reacciones y la migración de los contaminantes en las aguas subterráneas y superficiales de la cuenca vertiente. La fuente de polución es el estanque "webster", formado detrás de los desechos que obstruyen el canal de salida natural.

En mayo de 1988, casi toda el agua del estanque ha sido evacuada y esparcida por evaporación. En 1989, las aguas subterráneas debajo de éste desagüe intermitente hacia Pinal Creek ya están contaminados sobre 15 Km y sobre una profundidad de 50m. Sobre el substrato, los arrastres metálicos ven su composición evolucionar. Se nota, por ejemplo para el manganeso:

Mn^{2+} , Mn_3O_4 , $MnOOH$, MnO_2 , y al fin del río Pinal Creek $(Ca_xMn_yMg_z)CO_3$.

A 18 km, en fin de zona intermitente, concentraciones en varios compuestos en los aluviones (<177 μ m):

profundidad (m)	0,2-0,35	0,35-0,6
Hierro (%)	11	18
Manganeso (mg.kg ⁻¹)	44600	3070
Cobre (mg.kg ⁻¹)	500	210
Cinc (mg.kg ⁻¹)	305	230
Niquel (mg.kg ⁻¹)	165	75
Plomo (mg.kg ⁻¹)	47	45
Cromo (mg.kg ⁻¹)	180	315

Concentraciones en varios compuestos en fosa acuosa en el río Pinal Creek:

	en solución ($<0,45\mu\text{g}/\text{l}$)	en suspensión ($>0,45\mu\text{g.L}^{-1}$)
Hierro ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	69	220
Manganeso ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	82000	2000
Cobre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	35	-
Cinc ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	45	4
Niquel ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	590	210
Plomo ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	-	-
Cromo ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	-	-

Daré otros valores de concentración en elementos metálicos de las aguas efluente cuando explicaré algunos ejemplos de tratamiento.

Para tratar estas aguas contaminadas, dos grandes posibilidades:

- * Los tratamientos tradicionales
- * Los tratamientos rústicos

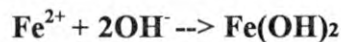
Vamos a empezar con los tratamientos tradicionales.

Los elementos tóxicos son iones metálicos.

Se añade sosa o leche de calda para precipitar los hidróxidos metálicos o sulfuro de sodio para precipitar los sulfuros metálicos.

Ejemplo del hierro:

Cuando la pirita está disuelta, se encuentra el hierro en solución sobre la forma de hierro ferroso.



2OH^- que procede de sosa o de leche de cal.

Cuando aparece el precipitado podemos escribir:

$$\{\text{Fe}^{2+}\} \{\text{OH}^-\}^2 = K_5 = 10^{-5}$$

(producto de las concentraciones)

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{10^{-5}}{[\text{OH}^-]^2}$$

Sabemos que $[\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 10^{-14} \implies [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$

producto iónico del agua

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{10^{-5}}{10^{-28}} \cdot [\text{H}^+]^2 = 10^{+13} [\text{H}^+]^2$$

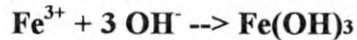
$$\text{Log} [\text{Fe}^{2+}] = 13 + 2 \text{Log} \text{H}^+$$

$$\text{Log} [\text{Fe}^{2+}] = 13 - 2\text{pH}$$

TRATAMIENTOS TRADICIONALES

PRECIPITACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS Y DE LOS SULFUROS

En las aguas de los ríos, en presencia de oxígeno, Fe^{2+} es oxidado en Fe^{3+} ión férrico.



$$\text{Log} \{ \text{Fe}^{3+} \} = 4 - 3\text{pH}$$

Hacemos el gráfico $\text{Log} \{ \} = \beta(\text{pH})$

Este gráfico se interpreta así:

Sea un agua efluente:

$$(\text{Fe}^{2+}) = 56 \text{ mg/l} \rightarrow 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$(\text{Fe}^{3+}) = 56 \text{ mg/l} \rightarrow 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 2$$

Se añade un compuesto alcalino. El pH aumenta. Sobre el gráfico vemos:

El hidróxido férrico aparece a $\text{pH} = 2,33$ y si el pH aumenta todavía, La concentración en Fe^{3+} evolúa según esta recta.

En el mismo tiempo, la concentración en Fe^{2+} está constante hasta el $\text{pH} = 8$.

Este ejemplo enseña que es necesario oxidar Fe^{2+} en Fe^{3+} antes de precipitar el hidróxido.

El hidróxido ferroso es verde

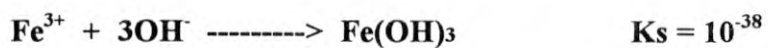
El hidróxido férrico es rojo

EJEMPLOS DEL HIERRO:



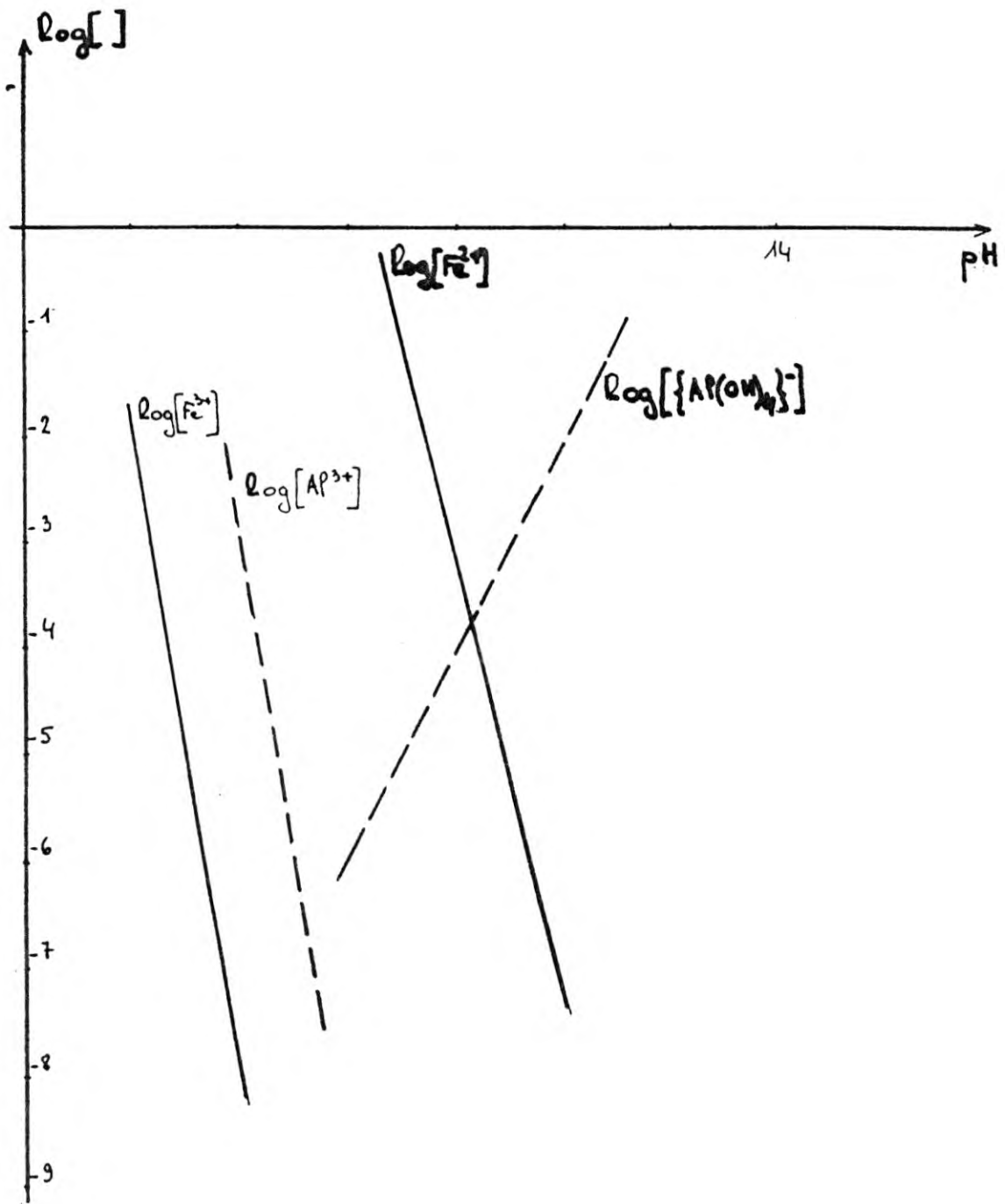
$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{Log} [\text{Fe}^{2+}] = 13 - 2\text{pH}$$



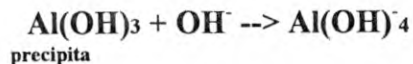
$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$\text{Log} [\text{Fe}^{3+}] = 4 - 3\text{pH}$$



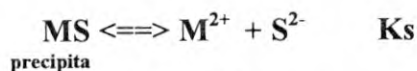
Pero algunos hidróxidos son anfóteros, es decir, que cuando el pH aumenta el precipitado está disuelto y da un anión.

Ejemplo del aluminio (27)



Los sulfuros

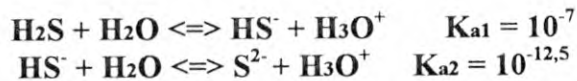
Es un poco más difícil a explicar. En efecto:



Cuando el precipitado aparece, escribimos:

$$(\text{M}^{2+})(\text{S}^{2-}) = K_s$$

pero (S^{2-}) participa en otras reacciones:



La solubilidad del sulfuro "s" vale:

$$s = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = [\text{M}^{2+}]$$

$$s = \left[\frac{h^2}{[K_{a1} \cdot K_{a2}]} + \frac{h}{K_{a2}} + 1 \right] [\text{S}^{2-}]$$

$$s = \left[\frac{K_s}{s} \right]$$

$$s^2 = \left[\frac{h^2}{[K_{a1} \cdot K_{a2}]} + \frac{h}{K_{a2}} + 1 \right] K_s$$

en función del valor de pH, (podemos omitir) un anión predominante.

Por ejemplo: $8 < \text{pH} < 11,5 \Rightarrow \text{HS}^-$

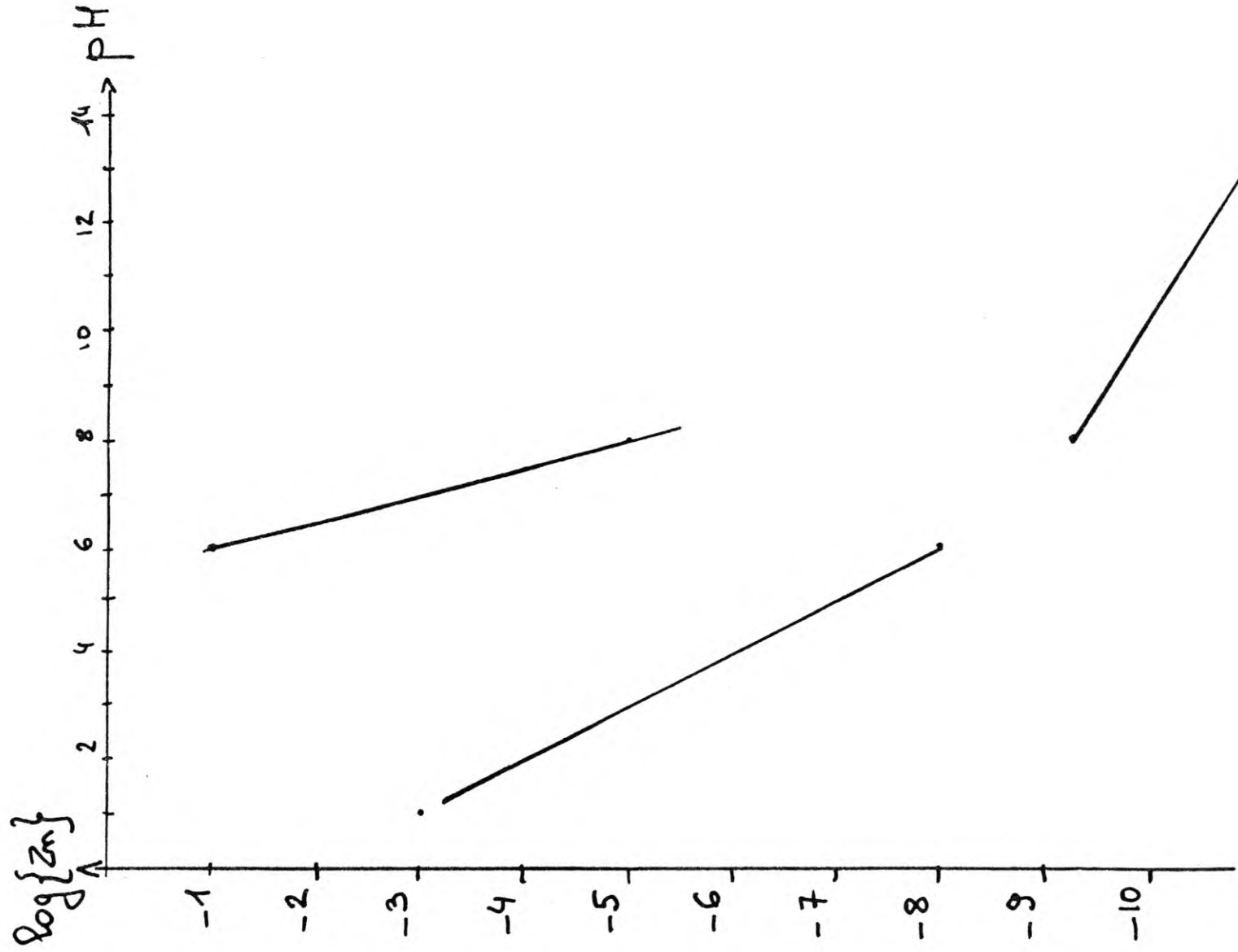
$$s^2 = \frac{h}{K_{a2}} K_s$$

$$2 \text{ Log } \{s\} = \text{Log } h + \text{Log } \frac{K_s}{K_{a2}}$$

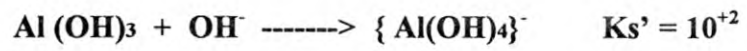
$$\text{Log } \{s\} = 12,5 - \text{pH} - \text{p}K_s$$

Por ejemplo para el Cinc (Zn)

$Z_n = 65,5$



HIDRÓXIDOS ANFÓTEROS

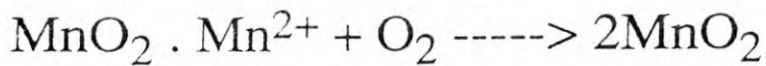
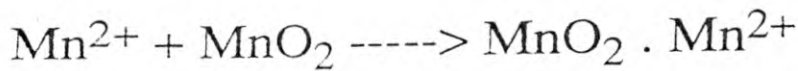


$$\text{Log} [\{\text{Al(OH)}_4\}^-] = \text{pH} - 12$$

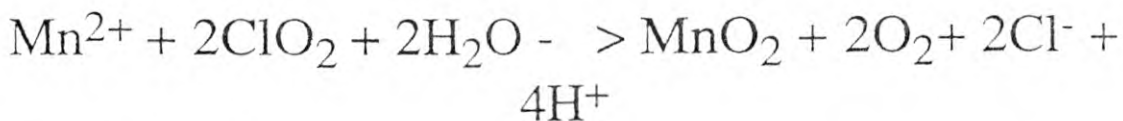
$$\text{Log} [\{\text{Cr(OH)}_4\}^-] = \text{pH} - 14$$

PRECIPITACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS

OXIDACIÓN CON O₂

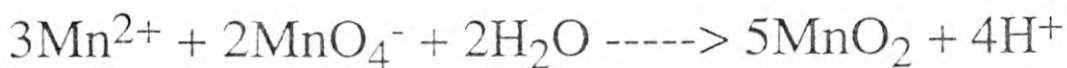


OXIDACIÓN CON ClO₂



(2,5g ClO₂ / g Mn²⁺)

OXIDACIÓN CON MnO₄⁻



(1,9 g KMnO₄ / g Mn)

PRECIPITACIÓN CON SULFURO

ELIMINACIÓN BIOLÓGICA

EL MANGANESO

Hemos hablado del hierro.

Voy a hacer un paréntesis con el manganeso.

El manganeso se encuentra en las aguas bajo la forma Mn^{2+} .

Es muy difícil oxidarlo.

Se puede oxidar Mn^{2+} con O_2
 ClO_2
 MnO_4^-

Si no podemos oxidar el manganeso, se elimina en forma de sulfuro.

Otra posibilidad es un tratamiento biológico.

Ejemplo EPA:

Se almacena en influente en un estanque, se ajusta el pH a 7,5 y después se oxida el Manganeso y el hierro ferroso. Los hidróxidos obtenidos a este valor del pH están separados en un decantador. Después de una filtración, se añade leche de cal. El pH vale 10,5.

Otros hidróxidos precipitan

Para eliminar Zn y Pb se añade sulfuro.

EL MANGANESO

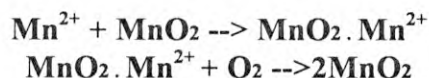
Escencialmente sobre la forma Mn^{2+} . Se puede encontrar también $MnOH^+$, y los complejos con los hidrogeno-carbonatos, los sulfatos y las materias orgánicas.

1 Eliminación Química

1-1 Oxidación por O_2 :

Mn^{2+} es lentamente oxidado por O_2 . La oxidación hay una cinética valedera por pH superior a 9,5. Depende también de la temperatura. es 5 veces más rápida a $20^\circ C$ que a $10^\circ C$.

La presencia de MnO_2 cataliza la reacción



1-2 Oxidación por el dióxido de cloro



ClO_2 reacciona con las materias orgánicas. (2,5g $ClO_2/g Mn^{2+}$). La reacción es lenta.

1-3 Oxidación con el permanganato de potasio



1,9 g $KMnO_4 / g Mn$, pero esta reacción estequiométrica varía con el pH y la composición del influente.

Si Mn^{2+} no es complejado y por pH = 7,25, el tiempo de la reacción es 5 minutos.
Si Mn^{2+} es complejado, por pH > 8,5, el tiempo de la reacción es 20 minutos.

1-4 Oxidación con ozono

1-5 Precipitación del sulfuro

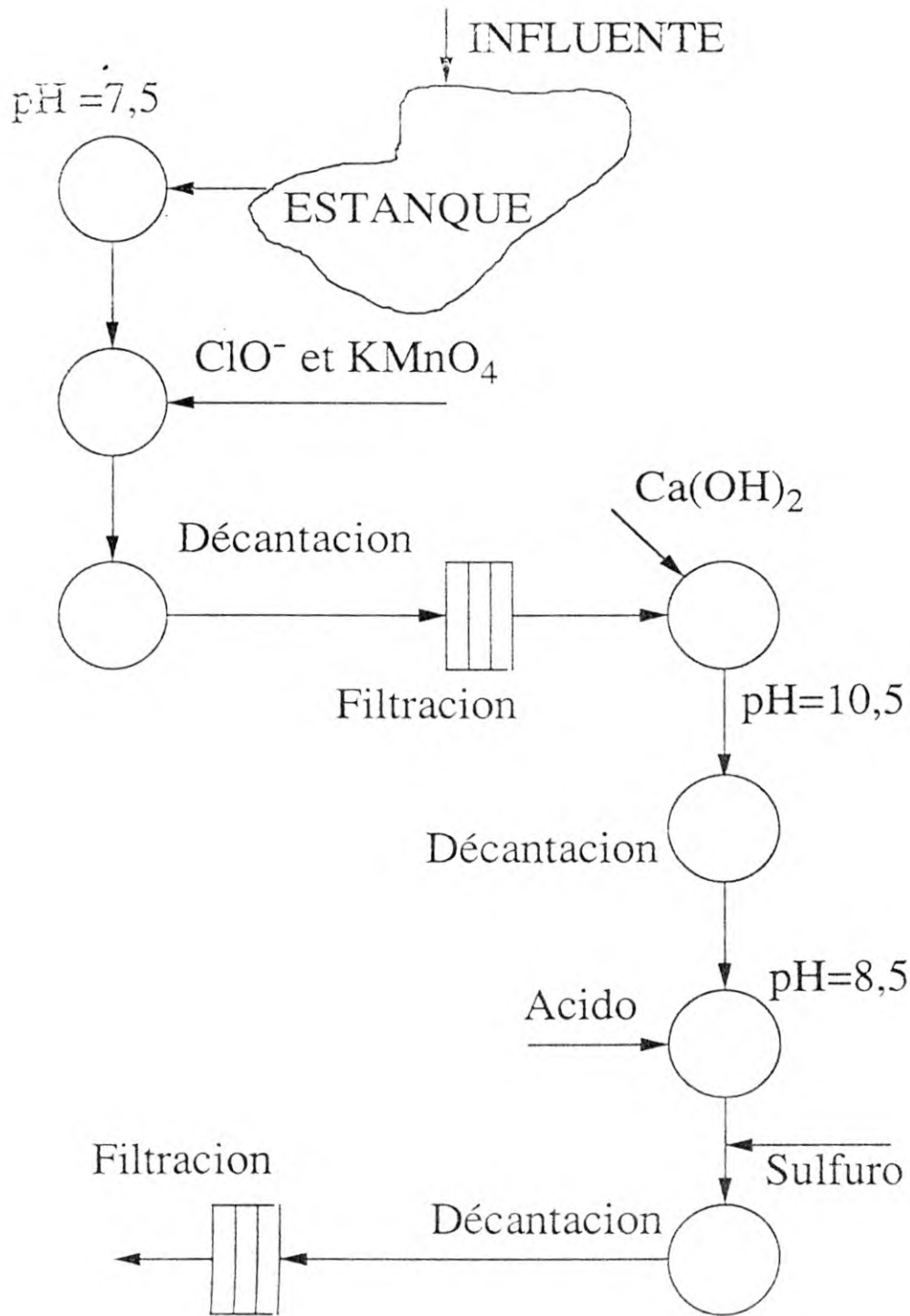
2 Eliminación Biológica

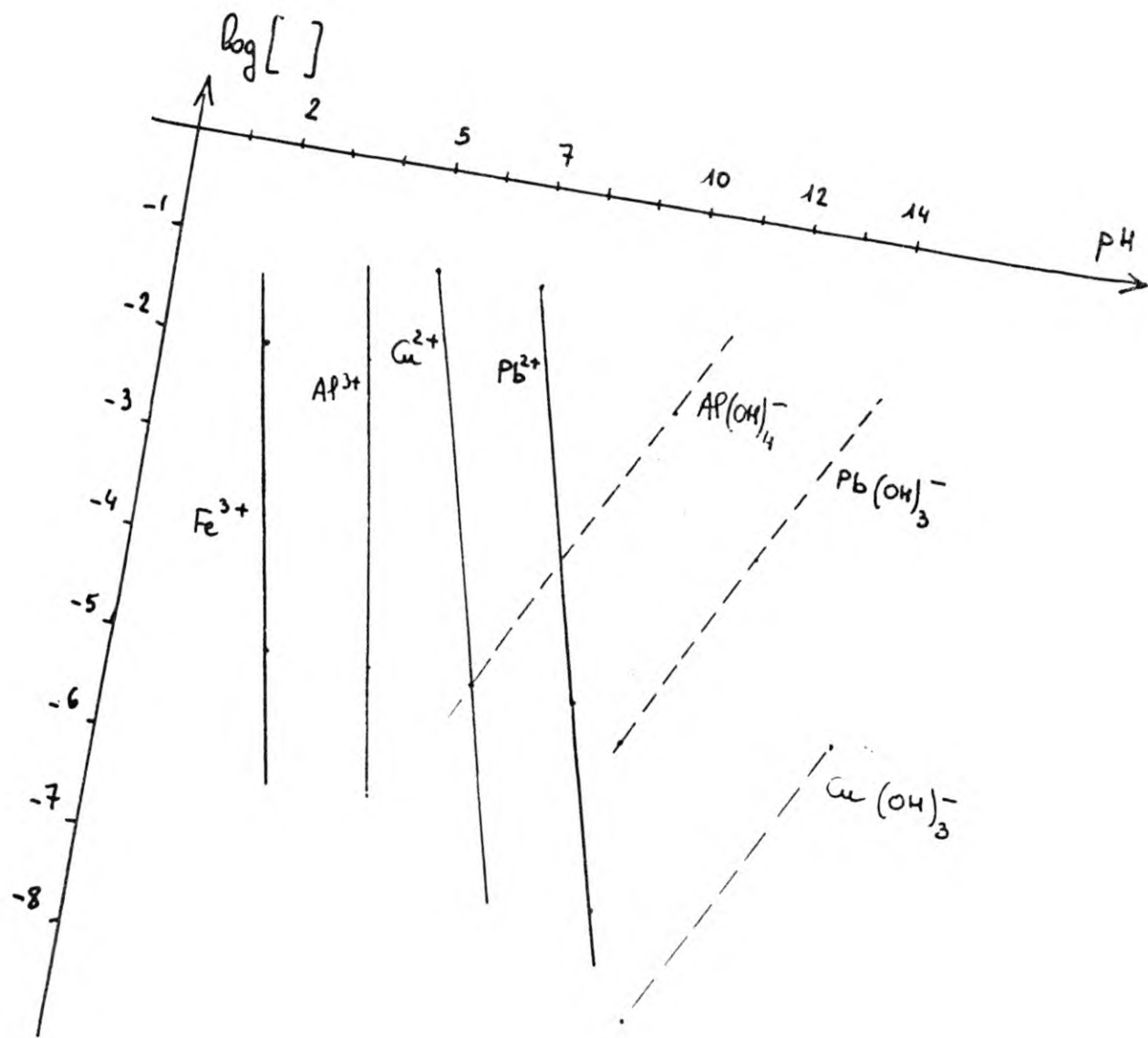
EJEMPLO EPA**CARACTERISTICAS DEL INFLUENTE**

Elementos	Concentraciones (mg.L⁻¹)
Alumino	7,7
Arsenico	0,08
Cadmio	0,6
Calcio	120
Cromo	0,005
Cobre	6
Hierro	42
Magnesio	60
Manganeso	30
Niquel	0,1
Plomo	0,5
Plata	0,02
Cinc	110

	INFLUENT	EFLUENTE	
		con SOSA	con SULFUROS
pH	0.8	7	8.5
SULFATOS	115	60	4.5
ALUMINIO	1880	0.3	1.15
ARSENICO	36.5	0.010	0.010
CADMIO	12.5	0.015	0.005
CROMIO	0.1	0.005	0.005
COBALTO	1.3	0.005	<0.005
COBRE	160	0.015	0.045
HIERRO	13000	0.75	2.7
MANGANESO	17.5	0.2	0.015
CINC	1610	0.1	0.15

(mg. L⁻¹)





TRATAMIENTO POR PRECIPITACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE LOS LODOS

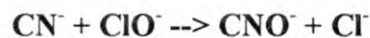
La precipitación de los compuestos metálicos sobre la forma de hidróxidos deja el problema de la eliminación de estos lodos que están considerados como residuo peligroso. Los metales precipitados pueden estar resolubilizados sobre condiciones ácidas, generalmente, los lodos reaccionan desfavorablemente a diversos tiestos de lixiviación.

Los influentes vienen de Iron Mountain Mine de donde, hace cien años, se explotan minas de oro, hierro, plata, cobre, cinc,...

Cal WET: citrato de sodio como agente de lixiviación
TCLP: ácido acético
Uhlises dan, estado de California.

HIPOCLORITO DE SODIO (NaClO)

Para el tratamiento de influentes en cianuros libres hasta una concentración de 1g.L^{-1} .



Con un exceso de NaClO, se obtiene:

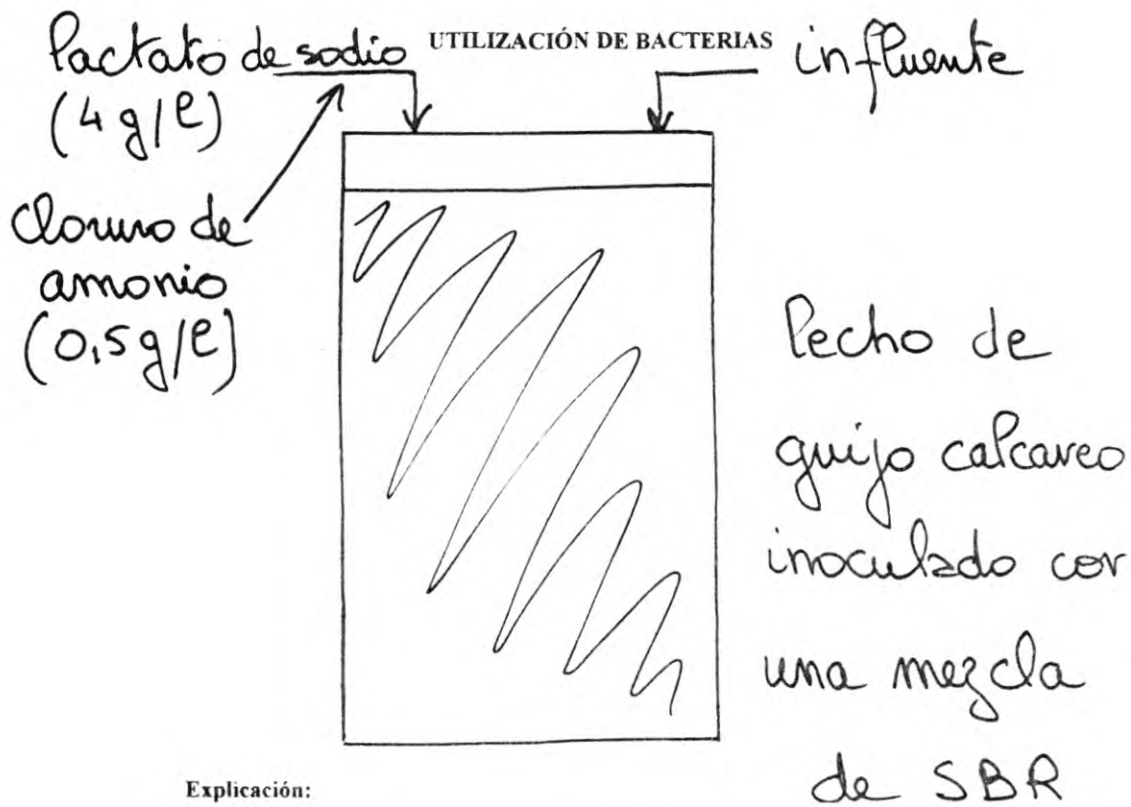


Es necesario añadir, para oxidar 1Kg de cianuros.

* 15 a 20 L de hipoclorito de sodio comercial (47 grados clorométricos) para la reacción (a).

* 40 a 50 L de hipoclorito de sodio comercial (47 grados clorométricos) para las reacciones (a) y (b).

* Después de la oxidación, es necesario neutralizar las aguas.



Explicación:

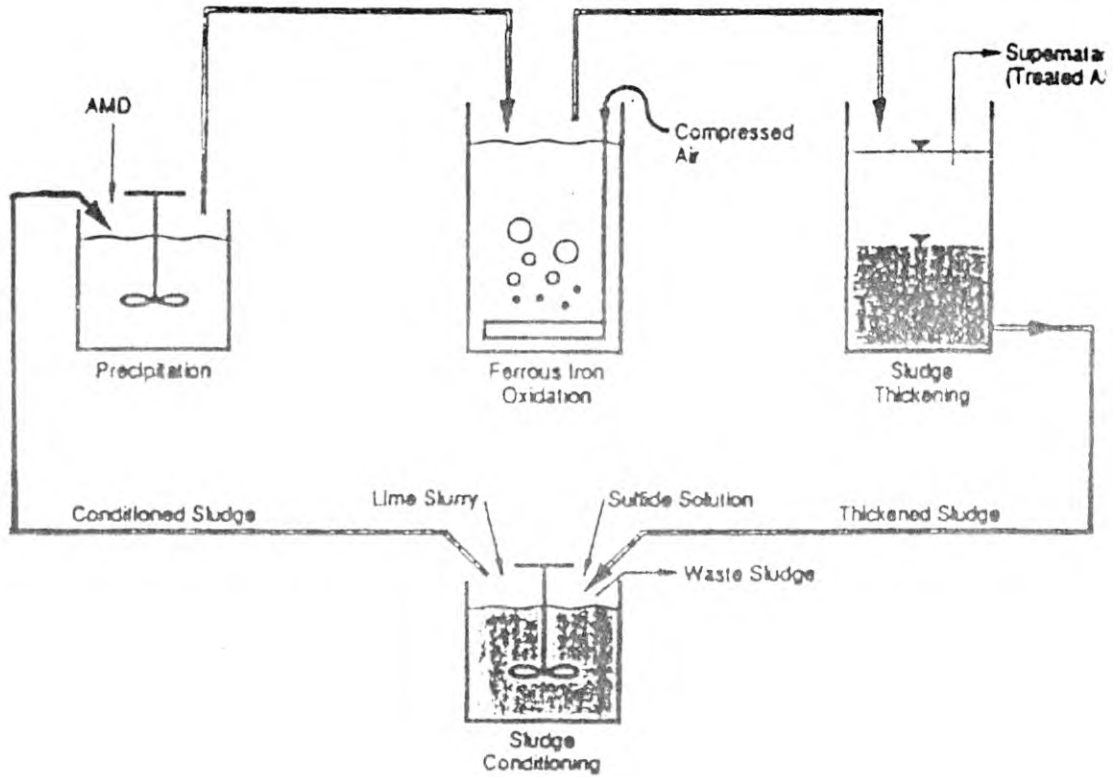
Oxidación química, hidróxidos precipitados, decantación y filtración a pH = 7,5, eliminan hierro, manganeso, aluminio y una fracción de cinc.

Se añade leche de calda para obtener un pH de 10,5 que permite eliminar plomo, cadmio, cobre y cinc.

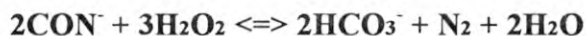
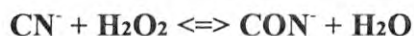
Después decantación y filtración, se precipitan los sulfuros de cinc y plomo.

Pb = 207
Zn = 65,5

ACID MINE DRAINAGE

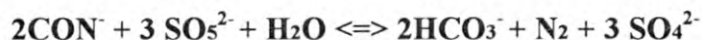
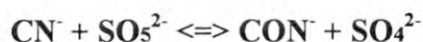


EL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂)

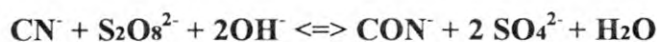


LOS PERÁCIDOS

El ácido peroximonosulfúrico (H₂SO₅) (Ácido de caro) es utilizado para las concentraciones en cianuros inferiores a 100 mg.L⁻¹. La reacción (a) es total y rápida (< 15 minutos) por H₂SO₅/CN⁻ igual a 1,5 - 2, a pH > 9. Solo los cianuros complejos de Ni, et, Ag, resisten al tratamiento. (30 Kg H₂SO₅/Kg de cianuros).

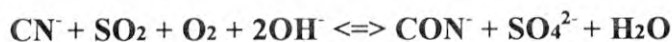


EL DIPERSULFATO DE AMONIO (NH₄)₂S₂O₈



PROCEDIMIENTO INCO

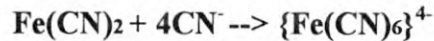
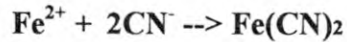
En 1982, la Compañía de los metales INCO ha propuesto el desarrollo de un método para tratar influentes de minas de oro. Se utiliza una mezcla de SO₂ y de O₂, en presencia de cobre, níquel, cinc (WAD: Weak Acid Dissociable).



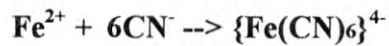
Intercambios de iones

Adsorción sobre carbón activo

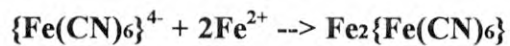
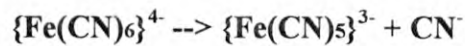
COMPLEXACIÓN CON EL SULFATO FERROSO



para $8 < \text{pH} < 12$



El anión ferrocianhídrico es estable, pero por hidrólisis da el anión ferricianhídrico y un anión cianuro:



COMBUSTIÓN CATALÍTICA

Para los influentes muy concentrados ($\{\} > 5\text{g.L}^{-1}$). Se añade un ácido para formar el gas HCN (Cianuro de Hidrógeno). Después este gas sufre una combustión en presencia de un catalizador.



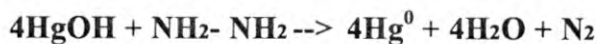
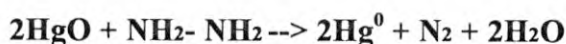
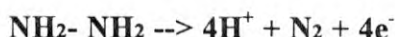
OXIDACIÓN ANÓDICA EN ELECTRÓLISIS

REDUCCIÓN AL ESTADO METAL

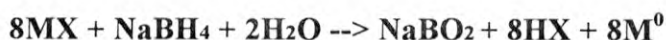
* CEMENTACIÓN



* CON HIDRACINA

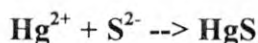


* CON BORHIDRURO DE SODIO (NaBH_4)

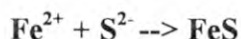


PRECIPITACIÓN

Para precipitar el sulfuro de mercurio, se añade sulfuro de sodio (Na_2S):



Para eliminar el exceso de sulfuro se añade sulfato ferroso:



Esta solución está aplicada en Finlandia, Canadá y Suecia. La cantidad de sulfuro de sodio añadida, es controlada por la medida del potencial redox. El pH óptimo es 8,5. El efluente contiene 100 a 300 μg .L⁻¹.

ADSORCIÓN FÍSICA

* Sobre turba de Sphaigne (Procedimiento "Couplan")

La Sphaigne tiene una buena capacidad de adsorción por los iones metálicos. Está utilizada como medio filtrante.

* Sobre el bióxido de manganeso (MnO_2)

En el intervalo de pH [3-11], si no hay cloruro, MnO_2 es muy eficaz. La capacidad de adsorción de MnO_2 por el mercurio es de 10% en peso.

* Sobre carbón activo

Para los organomercúricos y $HgCl_2$

INTERCAMBIOS DE IONES

Algunas resinas tienen la facultad de fijar los cationes como Hg^{2+} .

Influente	$1g.L^{-1}$	$15mg.L^{-1}$
Efluente	$75\mu g.L^{-1}$	$30\mu g.L^{-1}$

TRATAMIENTO BIOLÓGICO

CARACTERÍSTICAS DEL INFLUENTE

Elementos	Concentraciones
pH	3.5
Hierro	45
Manganeso	18
Aluminio	33
Cadmio	1
Cobre	1.5
Sulfatos	2500
Cinc	185

CARACTERÍSTICAS DEL EFLUENTE

Elementos	Concentraciones
pH	4.8
Hierro	0.5
Manganeso	15
Aluminio	0.5
Cadmio	0.02
Cobre	0.02
Sulfatos	2400
Cinc	0.75

TRATAMIENTOS RÚSTICOS

I - Introducción

Es muy difícil diferenciar las contaminaciones engendradas por las actividades de la industria minera.

Los yacimientos son constituidos, en general, por sulfuros metálicos (pirita, calcopirita, blenda, galena, bornita,...). En presencia de agua, de oxígeno disuelto y con bacterias, los sulfuros son oxidados. Sin material calcareo, la reacción química acidifica el medio y libera los compuestos metálicos contenidos en los residuos y los minerales.

La fuerte aciditez y las concentraciones en varios compuestos metálicos y los sulfatos son los trazadores químicos de las aguas. Las aguas lluvias, la nieve, arrastran la contaminación del medio en aval de los sitios contaminados.

En Canadá, los influentes de los sitios en actividad son tratados, pero, los influentes pueden resistir algunos años después de la cesación de actividades. En dos provincias (Ontario y Quebec) 15000 ha de terrenos sucios engendran aguas contaminadas. El tratamiento de una hectárea está estimado en 410000 dólares.

En los Estados Unidos, se estima a 2,5 mil millones metros cúbicos de influentes producidos: 16000 a 20000 km de ríos, cuyos 12000 km en las Apalaches, están contaminados.

EJEMPLO DE UNA MINA DE CARBÓN EN FRANCIA

EJEMPLO DE ALÈS:

1. Aguas tratadas:

Las aguas son bombeadas y vertidas para formar un surtidor. Después, las aguas se desplazan por un salto.

El surtidor y el salto permiten la oxidación del hierro ferroso en hierro férrico.

Se ve sobre la diapositiva:

- * El agua no tiene color al surtidor**
- * El agua se pone roja abajo del salto**

Las aguas están filtradas y vertidas al río.

2. Las aguas salen de la mina y se vierten directamente al río.

CARACTERÍSTICAS DEL INFLUENTE

Características del influente

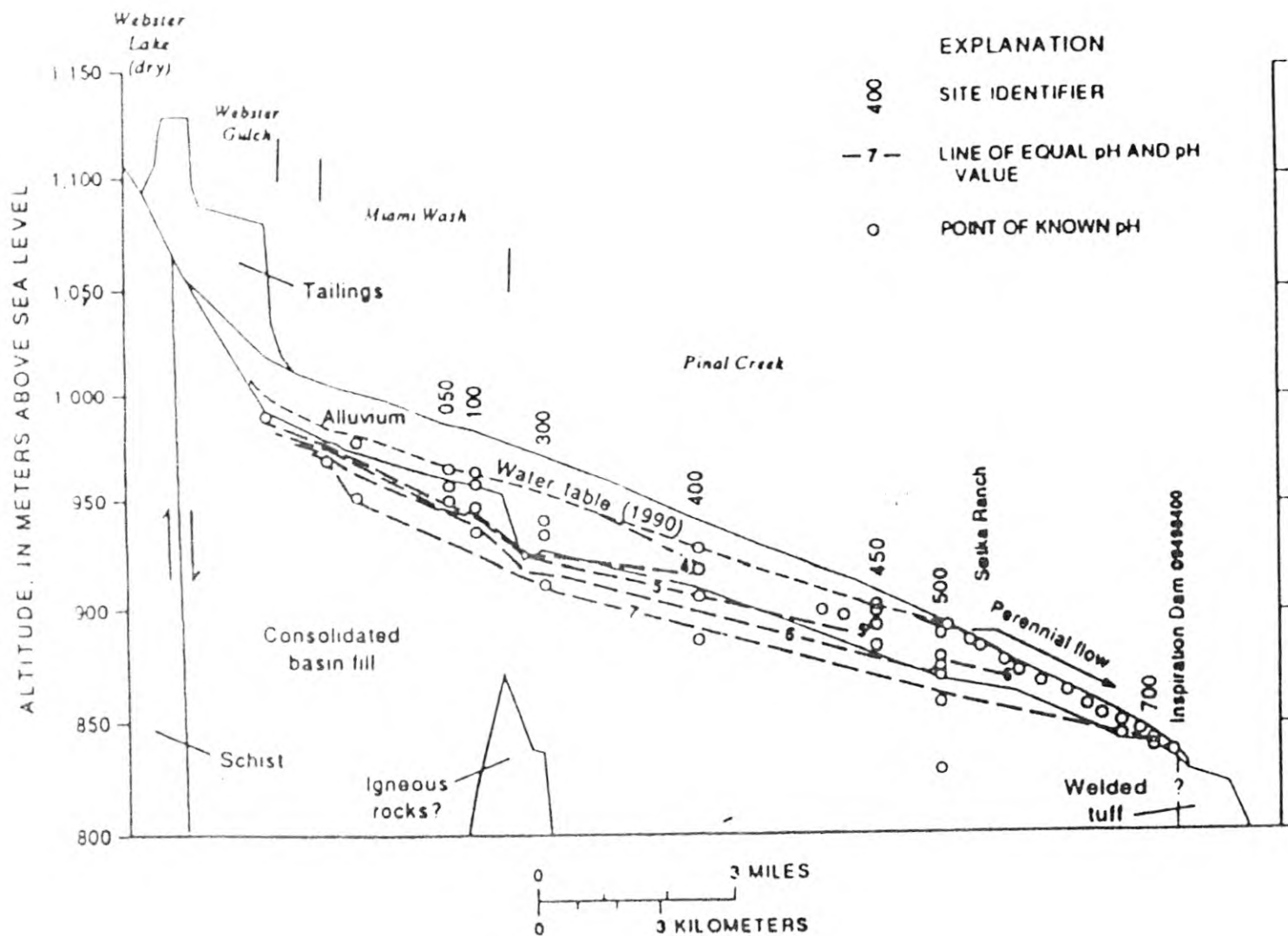
Parametros	Influente
pH	3,5
MEST (mg.L⁻¹)	10
Hierro (mg.L⁻¹)	240
Manganeso (mg.L⁻¹)	45
Sulfatos (mg.L⁻¹)	4200
Calcio (mg.L⁻¹)	560
Magnesio (mg.L⁻¹)	440

Características del influente y eficacia del tratamiento

Parametros	Influente	Efluente
pH	4,5	6,4
MEST (mg.L ⁻¹)	19	11
Hierro (mg.L ⁻¹)	160	0,2
Manganeso (mg.L ⁻¹)	25	6,5
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	3200	3600

Características del influente y efecto sobre el medio receptor

Parametros	Influente	Río arriba	Aval
pH	3,4	7,6	7,2
MEST (mg.L ⁻¹)	120	1	9
Calcio (mg.L ⁻¹)	460	50	56
Hierro (mg.L ⁻¹)	155	0,09	0,8
Manganeso (mg.L ⁻¹)	35	0,10	0,4
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	3450	110	145
Magnesio (mg.L ⁻¹)	510	15	18



EJEMPLO EN AUSTRALIA

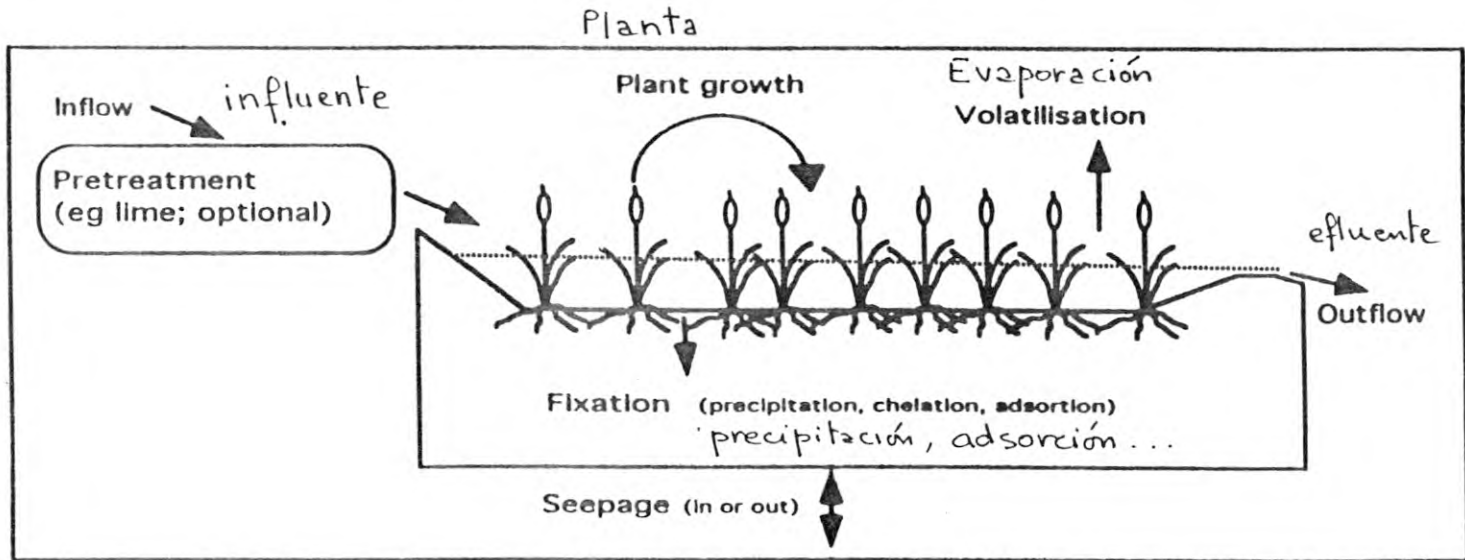
MINA DE ORO

Billabong

Elementos	Rio arriba	Media	Rio (aval)
Manganeso	50	1300	330
Hierro	210	3050	50
Cinc	10	1000	25

(Concentraciones en $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Wetland filtration of mine waste water



Mass fluxes in a wetland filter

Las características fisicoquímicas de las aguas salidas de las minas de carbón o de las minas metalúrgicas dejan problemas en los medios naturales en los cuales se degradan.

Los fuertes caudales a tratar y los costos de rehabilitación, de los tratamientos tradicionales impulsados después de algún tiempo se han empleado en buscar métodos rústicos y se ha estudiado el impacto de los vertimientos salvajes sobre el medio para comprender algunos fenómenos.

Diversos esquemas son utilizados:

- * Wetland**
- * Aireación de las aguas y filtración sobre material mineral.**
- * Reducción biológica de los sulfatos, en medio anaerobio es precipitación de los sulfuros metálicos.**

Se añaden nutrimentos.

ENSAYO SOBRE WETLANDS

Hay adsorción de los metales sobre el substratum, después en una segunda fase de reducción de los sulfatos en sulfuros y precipitación de los metales. Esta segunda fase es primordial.

En 1975 un informe en los Estados Unidos, indica que las minas de carbón son responsables del 97% de la contaminación de los ríos. De los desechos producidos por las otras minas, el 39% es debido a las minas de cobre.

Pinal Creek, en Arizona, es un buen ejemplo de fuente de contaminación que proviene de una mina de cobre. Todas las aguas del sitio son recolectadas en un estanque, "Webster".

Algunos objetivos de éste estudio son comprender las reacciones y la migración de los contaminantes en las aguas subterráneas y superficiales de la cuenca vertiente. La fuente de contaminación es el estanque "Webster", formando detrás los desechos que obstruyen el canal de salida natural.

En mayo de 1988, casi toda el agua del estanque ha sido evaluada y esparcida por evaporación. En 1989, las aguas subterráneas debajo de éste desague intermitente hacia Pinal Creek ya están contaminadas sobre 15 kilómetros y sobre una profundidad de 50 m. Sobre el substrato, los arrastres metálicos ven su composición evolucionar. Se anota, por ejemplo para el manganeso:

Mn^{2+} , Mn_3O_4 , $MnOOH$, MnO_2 y al fin del río Pinal Creek $(Ca_xMn_yMg_z)CO_3$.

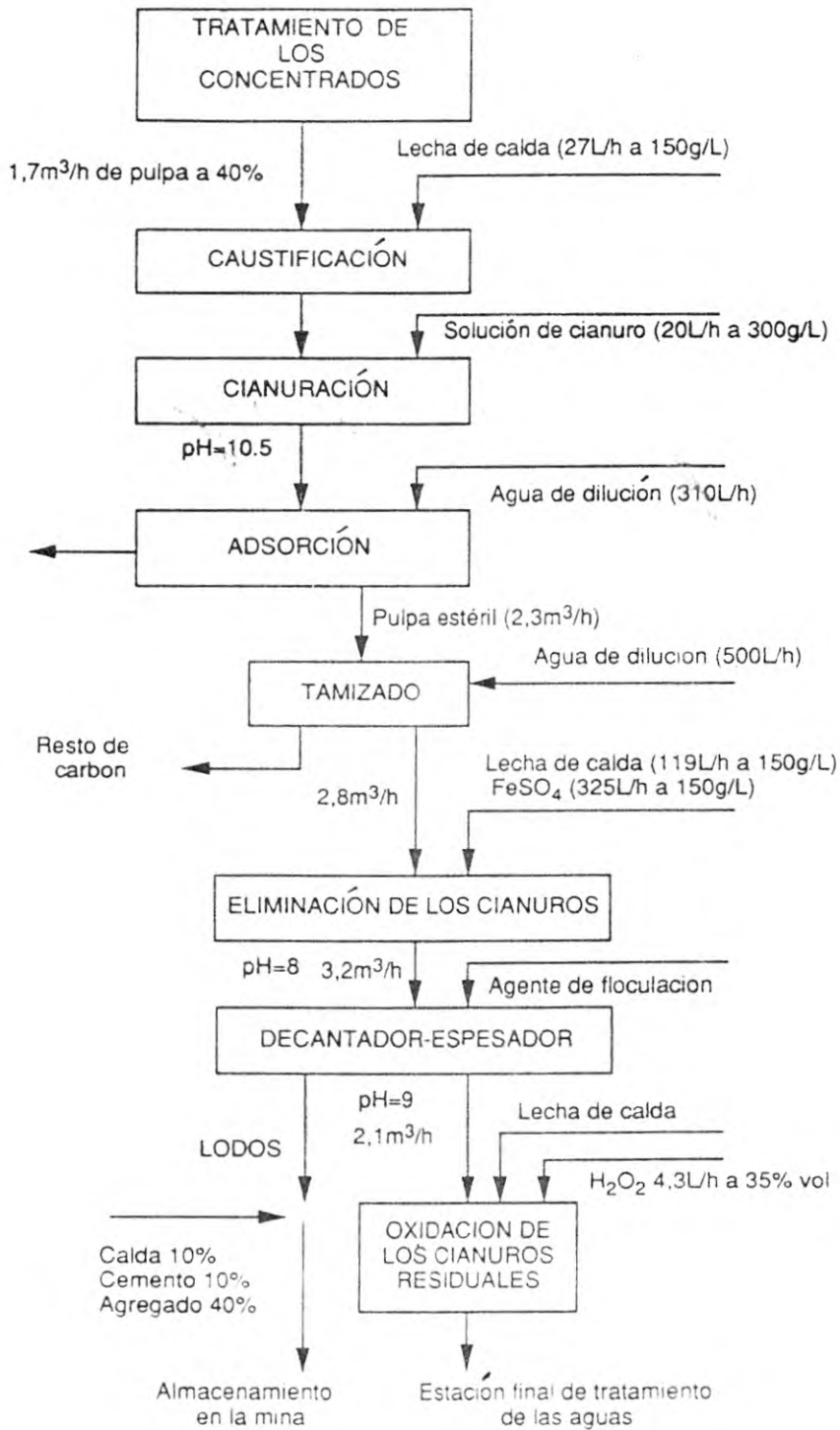
EJEMPLO EN AMERICA DEL NORTE

CARACTERISTICAS DEL INFLUENTE

Elementos	Concentraciones
pH	3.5
Hierro	45
Manganeso	18
Aluminio	33
Cadmio	1
Cobre	1.5
Sulfatos	2500
Cinc	185

CARACTERISTICAS DEL EFLUENTE

Elementos	Concentraciones
pH	4.8
Hierro	0.5
Manganeso	15
Aluminio	0.5
Cadmio	0.02
Cobre	0.02
Sulfatos	2400
Cinc	0.75



PROTOCOLO EXPERIMENTAL

Los “Wetlands” son constituidos por recipientes de 50*35*35 cm. Estos recipientes están llenados con diferentes substratum:

2/1 en volúmen:

- * Tierra de pino + suelo (I)
- * Musgo de turba + tierra de subsuelo (II)
- * Musgo de turba + suelo (III)
- * Tierra agrícola + suelo (IV)
- * Sphagnum + suelo (V)

1/1/1 en volúmen:

- * Musgo de turba + suelo + terril de mina (VI)

El influente sintético está añadido a cada recipiente una semana antes del principio del ensayo. Después, se añade $0,5 \text{ l.h}^{-1}$ del influente. El efluente está recuperado en dos puntos:

- 1 cm por encima de la superficie del substratum (E1)
- 5 cm por debajo de la superficie del substratum (E2)

El ensayo ha durado 5 meses

ENSAYOS AL
LABORATORIO

EFFECTOS DEL SUBSTRATUM SOBRE LA ELIMINACION
DE LOS COMPUESTOS METÁLICOS CONTENIDOS
EN LAS AGUAS EFLUENTES POR "WETLANDS".

Características del influente

Solución sintética.

Ca^{2+} (mg.L^{-1})	Mg^{2+} (mg.L^{-1})	Fe (mg.l^{-1})	Al^{3+} (mg.l^{-1})	N/NH_4^+ (mg.l^{-1})	Cl^- (mg.l^{-1})
200	200	70	50	35	28

Mn^{2+} (mg.l^{-1})	Na^+ (mg.l^{-1})	Si (mg.l^{-1})	K^+ (mg.l^{-1})	H_2PO_4^- (mg.l^{-1})	Zn^{2+} (mg.l^{-1})	Cu^{2+} (mg.l^{-1})
20	20	12	10	8	5	5

pH = 3,4.

IMPACTO SOBRE EL pH

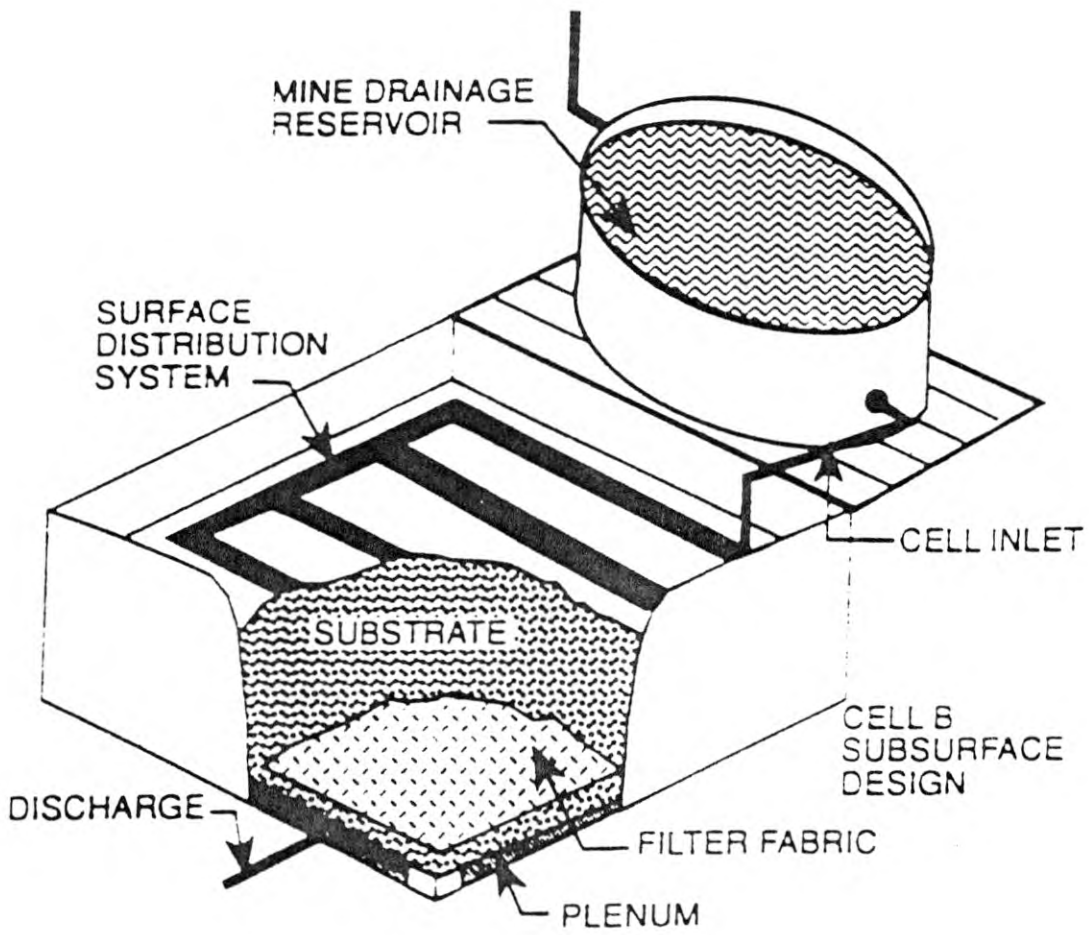
"W"	I	II	III	IV	V	VI
E1	5,5-8	3-4	3,5	7-8	3,5-4,2	3,5
E2	6,2-7,5	5-6,2	5,5-6,2	6,2-7,5	6,2-7,5	3,5

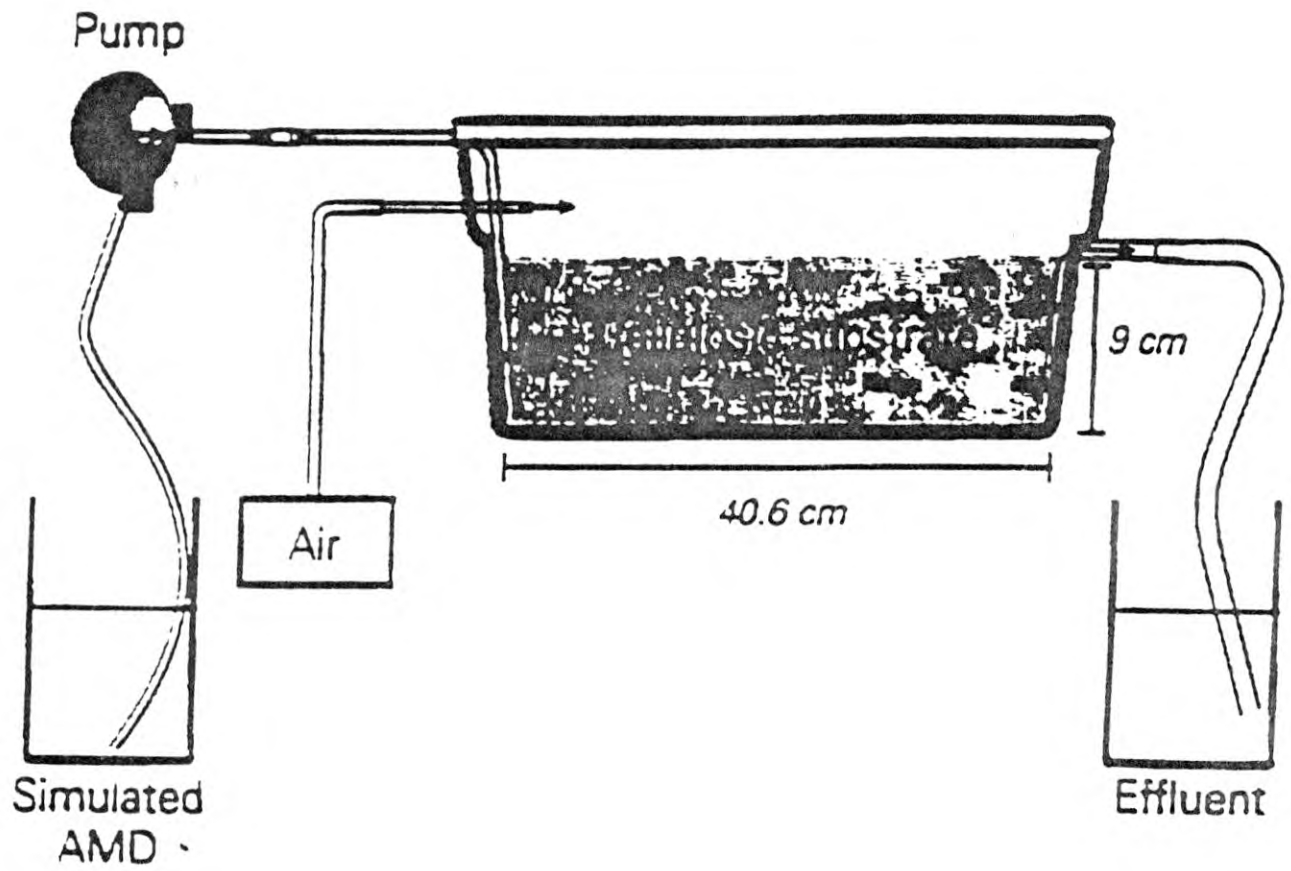
valores medidos)

**IMPACTO SOBRE LAS CONCENTRACIONES
EN LOS ELEMENTOS METÁLICOS**

rendimientos (%) :

Substrat.	Al ³⁺	Fer	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
E1 I	85	60	?	80	75
E2	95	?	?	98	98
E1 II	10	65	?	5	7
E2	90	95	?	90	80
E1 III	25	60	?	30	20
E2	95	45	?	95	95
E1 IV	90	70	20	90	90
E2	70	?	?	98	98
E1 V	40	65	?	40	15
E2	99	25	?	98	98
E1 VI	5	30	?	20	5
E2	40	?	?	95	15





RESUMEN

LOS CIANUROS

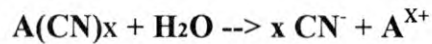
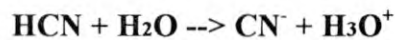
I. UTILIZACIÓN Y ORIGEN

Industrias metalúrgicas y químicas, tratamientos de los minerales...

II. ESPECIES QUÍMICAS

II. - 1 Cianuros Libres

Compuestos muy solubles.



Ejemplo de los cianuros alcalinos (NaCN y KCN)

II. - 2 Cianuros Metálicos o Cianuros Complejos

Los cianuros metálicos alcalinos se representan de manera siguiente:



A = catión metálico alcalino (Na^+ , K^+)

M = metal de transición (Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Au...)

Ejemplo: $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

II. - 3 Cianatos

Productos menos tóxicos que el cianuro (1000 veces). En Francia, el rechazo de cianatos (CON^-) está autorizado.

II. - 4 Tiocanatos

II. - 5 Cianuros Orgánicos

En la industria química, el cianuro sirve como agente intermediario para la síntesis de productos. Por ejemplo, el acetileno, (C₂H₂) y el ácido cianhídrico (HCN) dan el acrilonitrilo (CH₂ CH-CN).

III. TRATAMIENTOS

III. - 1 Oxidación Química

El cianuro es oxidado en cianato (CNO⁻). Una oxidación con un exceso de productos oxidantes permite una oxidación total.

* Hipoclorito de sodio (NaClO)

Para el tratamiento de influentes en cianuros libres hasta una concentración de 1g.L⁻¹.



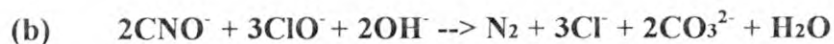
El valor del pH, juega mucho sobre la cinética de la reacción:

15 min a pH = 12.5

35 min a pH = 9.5

Para valores más bajos de pH, se aumenta el riesgo de escape de gas tóxico: El cloruro de cianógeno (CNCl). Con el hipoclorito de sodio se ajusta el pH a un valor superior a 11.

Con un exceso de NaClO, se obtiene:



Es necesario añadir, para oxidar 1kg de cianuros:

- 15 a 20

EL MERCURIO

I. PRINCIPALES UTILIDADES

- Industrias químicas
- Instrumentación
- Industrias de las pilas y las lámparas
- Amalgamas dentales
- Laboratorios
- Industrias mineras

II. ALGUNAS PROPIEDADES

Punto de fusión	-38,9°C
Punto de ebullición	356,6°C
Masa volúmica	13,55 kg.L ⁻¹
Masa atómica	200,6 g.mol ⁻¹
Estado iónico	Hg ²⁺ (mercurico) Hg ⁺ (mercuroso)

Solubilidad del Mercurio en las aguas en función de la temperatura:

t(°C)	solubilidad (mg.L ⁻¹)
20	0,02
28	0,025
65	0,07
100	0,6

Algunas Formas Complejas Estables del Mercurio:

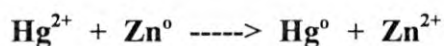
- Con los cianuros: Hg(CN)₂
Hg(CN)₄²⁻
- Con los tiocianatos: Hg(SCN)₄²⁻
- Con los cloruros: HgCl₂, HgCl⁺, HgCl₃⁻,
HgCl₄²⁻ (en las soluciones muy salinas)
- Los hidróxidos: Hg(OH)
Hg(OH)₂

- Compuestos Orgánicos: CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Hg}^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$.

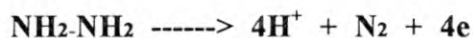
III. TRATAMIENTO DE LOS INFLUENTES MERCURIALES

III. - 1 Reducción al estado Metal

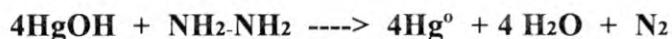
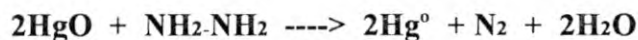
* Cementación



* Con hidracina



Ejemplos de reducción:



* Con borhidruro de sodio (NaBH_4)

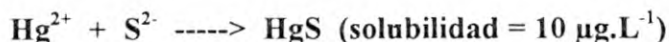


* Por electrólisis

Experimento al laboratorio

III. - 2 Precipitación

Para precipitar el sulfuro de mercurio, se añade sulfuro de sodio (Na_2S)



Para eliminar el exceso de sulfuro se añade sulfuro ferroso:



Esta solución está aplicada en Finlandia, Canadá y Suecia. La cantidad de sulfuro de sodio añadida, es controlada por la medida del potencial redox. El pH óptimo es 8.5. El efluente contiene 100 a 300 μg de mercurio L^{-1} .

III. - 2 Adsorción física

* Sobre turba de Sphaigne (Procedimiento "Couplan")

La Sphaigne tiene una buena capacidad de adsorción por los iones metálicos, es utilizada como medio filtrante.

* Sobre el bióxido de manganeso (MnO_2)

En el intervalo de pH (3-11), si no hay cloruro, MnO_2 es muy eficaz. La capacidad de adsorción de MnO_2 por el mercurio es de 10% en peso.

* Sobre carbón activo

Para los organomercúricos y HgCl_2 .

III. - 3 Intercambios de iones

Algunas resinas tienen la facultad de fijar los cationes como Hg^{2+} .

Influyente	1 g.L^{-1}	1.5 mg.L^{-1}
Efluente	7.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	3.0 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Con columnas en serie, se puede obtener un efluente con una concentración media de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

III.-4 Bioadsorción

Estudios en laboratorio.

TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Autor: Mr. ROUSSY Jean
Escuela de Minas de Alés (Francia)-1996

LOS TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

I. INTRODUCCIÓN

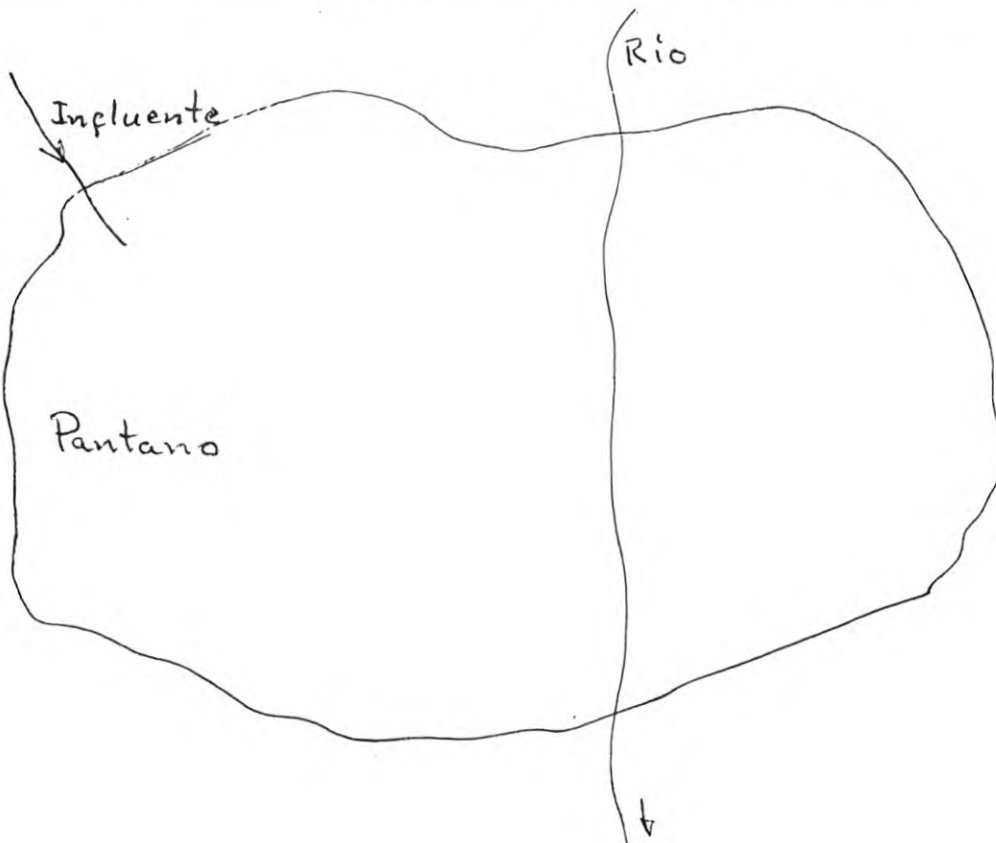
La naturaleza hace, algunas veces, lo que llamamos “autodepuración”.

Ejemplos:

En un río

- 1- Aquí se saca agua
- 2- Ahí se rechaza el agua sin tratamiento

Si en las aguas hay materias orgánicas o compuestos químicos reductores, la concentración en oxígeno de las aguas del río baja. En función de diversos parámetros, la disminución de la concentración es cada vez más importante.



Los parámetros: * caudales del río y del rechazo
* concentración en contaminantes
* reoxigenación natural del río
* temperatura del agua

Poco a poco, la concentración en oxígeno baja hasta cero. Entonces no hay vida en el río.

El río es muerto.

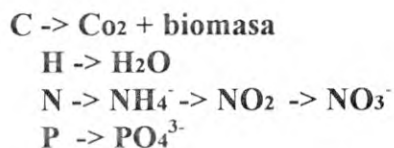
Los tratamientos biológicos consisten en utilizar organismos para eliminar compuestos, generalmente orgánicos, cuyo desecho es indeseable en el medio natural.

Dos vías:

- * Evolución aerobia si hay oxígeno disuelto en las aguas
- * Evolución anaerobia en ausencia de oxígeno

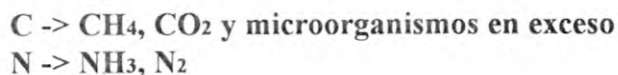
EVOLUCION AEROBIA

La primera evolución se instaura en las aguas de los ríos, en presencia de oxígeno.



EVOLUCION ANAEROBIA

La evolución anaerobia se desarrolla en las aguas residuales urbanas y en las materias sedimentadas en el fondo de los estanques.



S -> H₂S

P -> PH₃

Esta técnica es utilizada para tratar los lodos residuales de tratamientos biológicos y los desechos orgánicos.

II. DEFINICIONES DE BASE

* **DBO₅**: Demanda biológica en oxígeno

Cantidad de oxígeno necesario para obtener la metabolización por vía biológica de las materias orgánicas. Se obtiene el resultado en 5 días.

* **DCO**: Demanda química en oxígeno.

Técnica química de oxidación total. El oxidante es el K₂Cr₂O₇ (bicromato de potasio). Se obtiene el resultado en 4 horas.

* **Carbón orgánico**

III. LOS PROCEDIMIENTOS AEROBIOS

Algunas condiciones:

- pH cerca de la neutralidad (6,5 a 8,5)

- 10 < t < 40° C. Por debajo 5° C no hay depuración.

- Ausencia de tóxicos:

Metales pesados (Pb, Cu, Cr, Cd, Hg, Zn,...)

Algunos aniones (CN⁻, ClO⁻, Cr₂O₇²⁻,...)

Compuestos orgánicos (fenoles, antibióticos, sulfuros,...)

La literatura da valores. La experiencia del terreno enseña que los microorganismos se adaptan a concentraciones importantes.

(Ejemplos de tratamientos biológicos en refinería petroquímica.)

- Biodegradabilidad

$$\frac{\text{DCO}}{\text{DBO}_5} < 1,6 \quad \text{muy biodegradable}$$

$$1,6 < \frac{\text{DCO}}{\text{DBO}_5} < 5 \quad \text{biodegradable}$$

$$\frac{\text{DCO}}{\text{DBO}_5} > 5 \quad \text{no degradable}$$

- Equilibrio nutricional

DBO₅	N	P
100	5	1

Se distinguen dos tipos de tratamiento biológico:

- El cultivo de bacterias está en medio líquido:

- * cienos activos
- * laguna

- El cultivo está fijo sobre un material soporte:

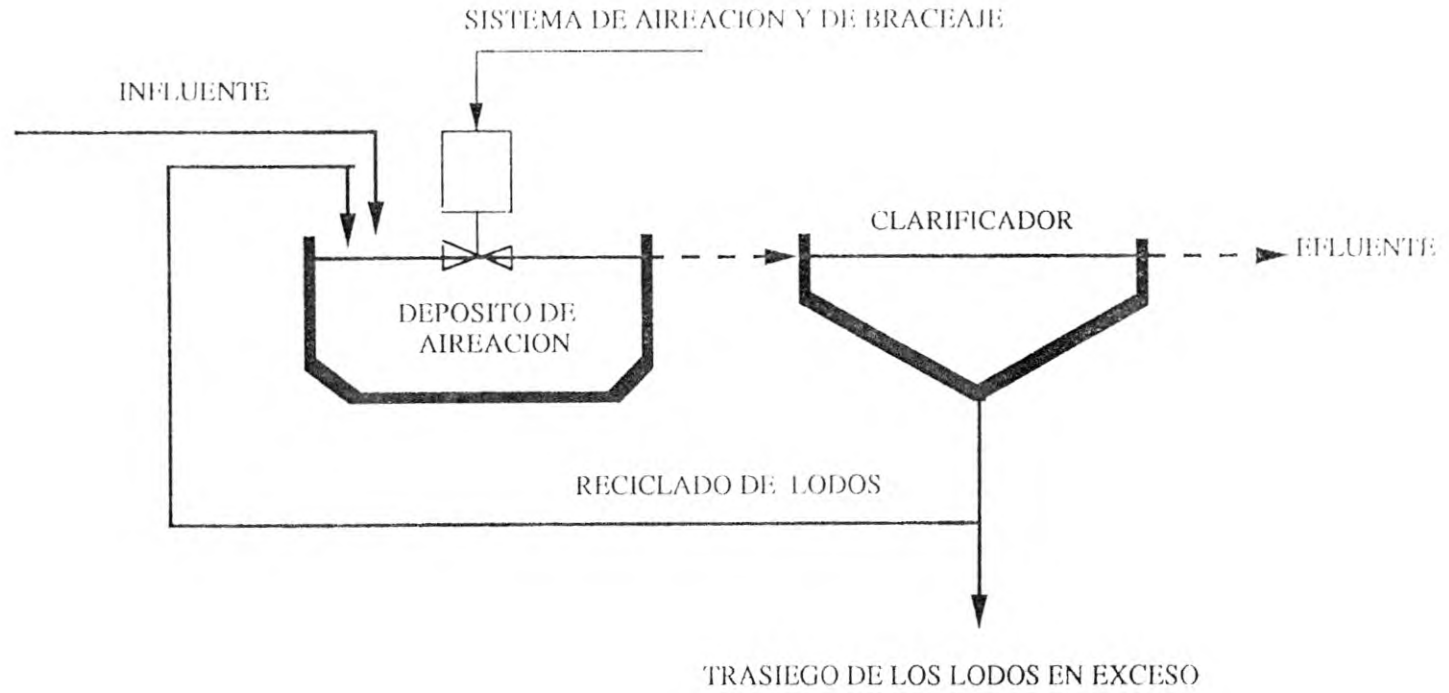
- * lecho bacteriano
- * biodiscos

EN MEDIO LIQUIDO.

* CIENOS ACTIVOS:

En condición de aireación, las bacterias se multiplican y se aglomeran en pequeños copos. Estas decantan si se deja reposar la mezcla líquida. Los microorganismos eliminan una fracción de materia orgánica. Esto permite a los microorganismos obtener la energía necesaria para su supervivencia. Una fracción sirve para la síntesis de nuevas células.

FIGURA 1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA ESTACION DEPURADORA : CIENOS ACTIVOS



Balance global de depuración

agua + contaminación + microorganismos + oxígeno



Lodos en exceso + CO₂ + NH₃ + H₂O

Parámetros de funcionamiento:

Indice de Mohlman (Im):

Volumen, en ml, ocupado por 1 gramo de materia en suspensión, después 30 minutos de decantación en una probeta de un litro:

$$I_m = \frac{V_1}{m}$$

Edad de los lodos

$$A = \frac{X_t}{\Delta X_t} = \frac{X_a}{\Delta X_a}$$

Potencial redox de los lodos

La medida de éste parámetro da una idea del estado de los lodos:

Un lodo aireado correctamente tiene un potencial de 300 mV

Un lodo subaireado tiene un potencial de 400 mV

Un lodo no aireado tiene un potencial de 100 mV

$$E_{(\text{volt})} = 0.029 r H - 0,058 \text{ pH}$$

Carga másica $C_m = \frac{L_o}{X_a} \quad (\text{Kg DBO}_5.(\text{Kg MVS.j})^{-1})$

Se definen cinco tipos para la decantabilidad de los lodos, siendo buena en tres dominios:

- aireación prolongada
- carga media
- fuerte carga

Carga volúmica

$$C_v = \frac{L_o}{V} \quad (\text{Kg DBO}_5.(\text{m}^3 \text{ de reactor.j})^{-1})$$

V - volumen del reactor

$$x_a = \frac{X_a}{V}$$

Principales características
(por aguas residuales urbanas)

Parámetros	Aireación prolongada	Carga Medida	Fuerte carga
Cm	0.02<<0,1	0,2<<0,5	1,5<<5
Cv	<0,35	0,5<<2	2<<6
Xa	2,5<<3,5 (4<<6)	2,5<<3 (3<<4)	2<<2,5 (2<<3)
Tiempo de retención t	12 h a varios días	2 a 6 h	1 a 3h

Aireación de los lodos

$$\text{COE} = a' L_o + b' X_a$$

Coefficiente de corrección

En primera aproximación éste coeficiente vale 0,5

$$\text{CO} = \frac{\text{COE}}{0,5}$$

$$\text{CO} = 2 \cdot \text{COE} \text{ (KgO}_2\text{.j}^{-1}\text{)}$$

Tipos de aireadores

- * Mecánicos
- * Por inyección de aire
- * Por inyección de oxígeno (ejemplo en industria petroquímica)

Producción de los lodos

- * Lodos biológicos

$$\begin{array}{ccc} a_m L_o & - & b X_a \\ \text{nuevas bacterias} & & \text{degradación de bacterias} \end{array}$$

- * Globalmente (lodos en exceso):

$$\Delta X = X_{\min} + d_m + a_m L_o - b X_a - X_{\text{eff}}$$

Clarificación

Recirculación de los lodos (Reciclado)

La Laguna

- Laguna aerobia (natural)

Las aguas residuales pasan en estanques poco profundos. La luz debe penetrar hasta el fondo. El oxígeno necesario es suministrado por dos fuentes:

- . Fotosíntesis
- . Cambio en superficie, agua - aire

50 Kg DBO₅ / ha

Tres estanques en serie. El primero ocupa la mitad de la superficie total

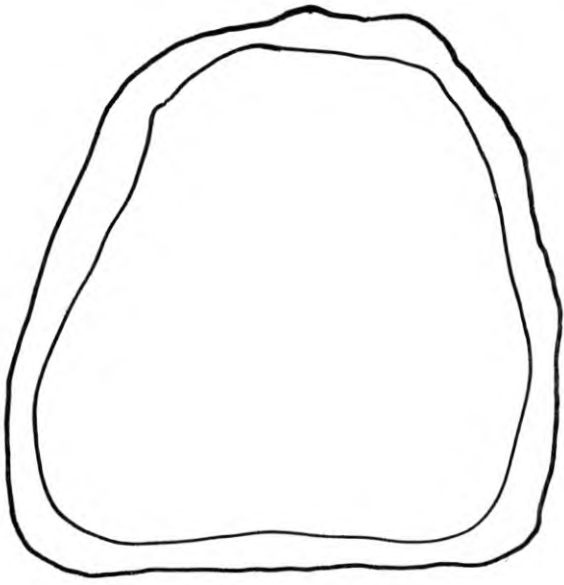
- Laguna aireada
- Laguna aireada facultativa

PROCEDIMIENTO SOBRE SOPORTE

- Los lechos bacterianos:

El principio de depuración es el mismo que la depuración por el suelo. Sin embargo, para disminuir la superficie necesaria, la aireación es mejorada utilizando materiales de dimensión superior.

aire
Influente



Polución
O₂
Productos secundarios

oglea

Efluente

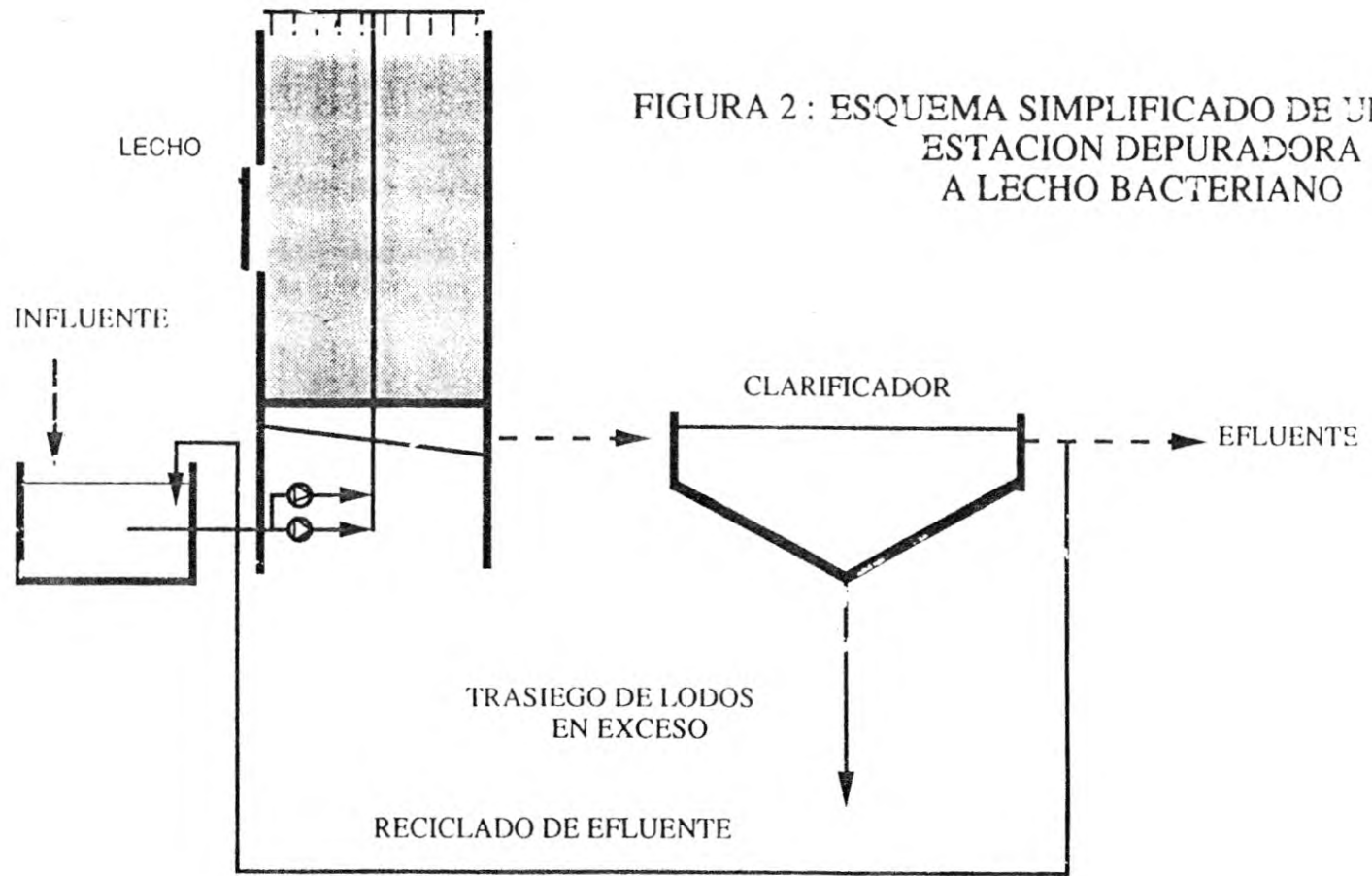


FIGURA 2 : ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA ESTACION DEPURADORA A LECHO BACTERIANO

- PRINCIPIO

- LECHOS TRADICIONALES

$$0.8 < C_h < 1.7 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$1 < C_h < 4 \text{ kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$$

85% de rendimiento

- LECHOS A RELLENO PLASTICO

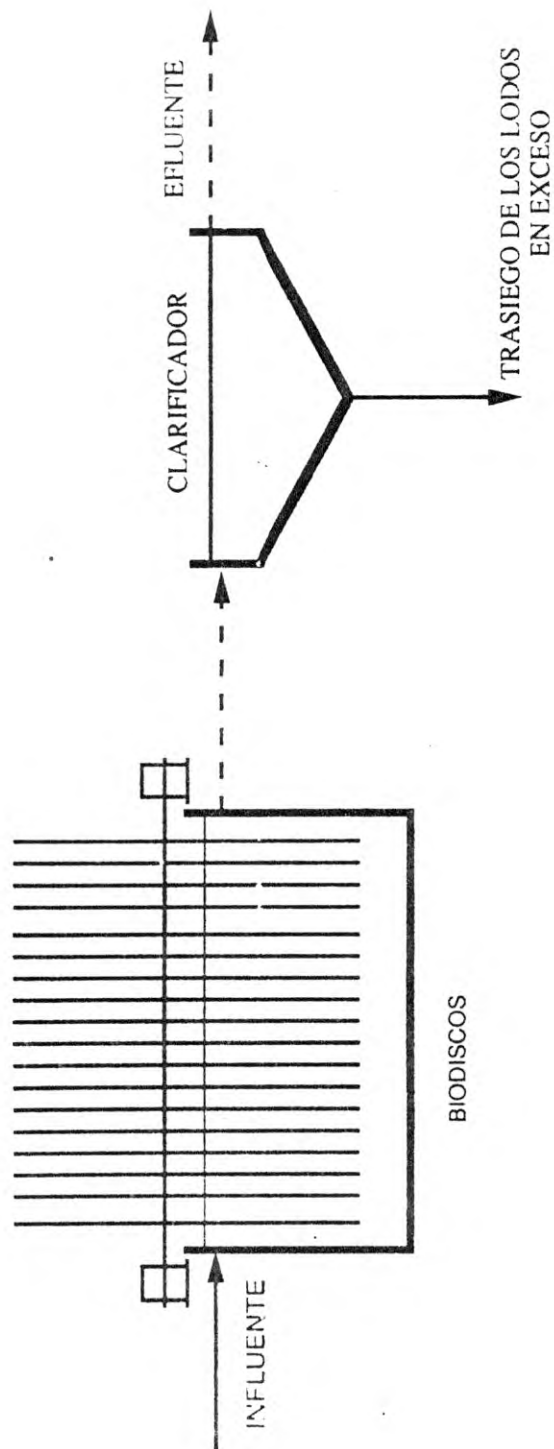
$$C_h < 10 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$5 < C_h < 10 \text{ kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$$

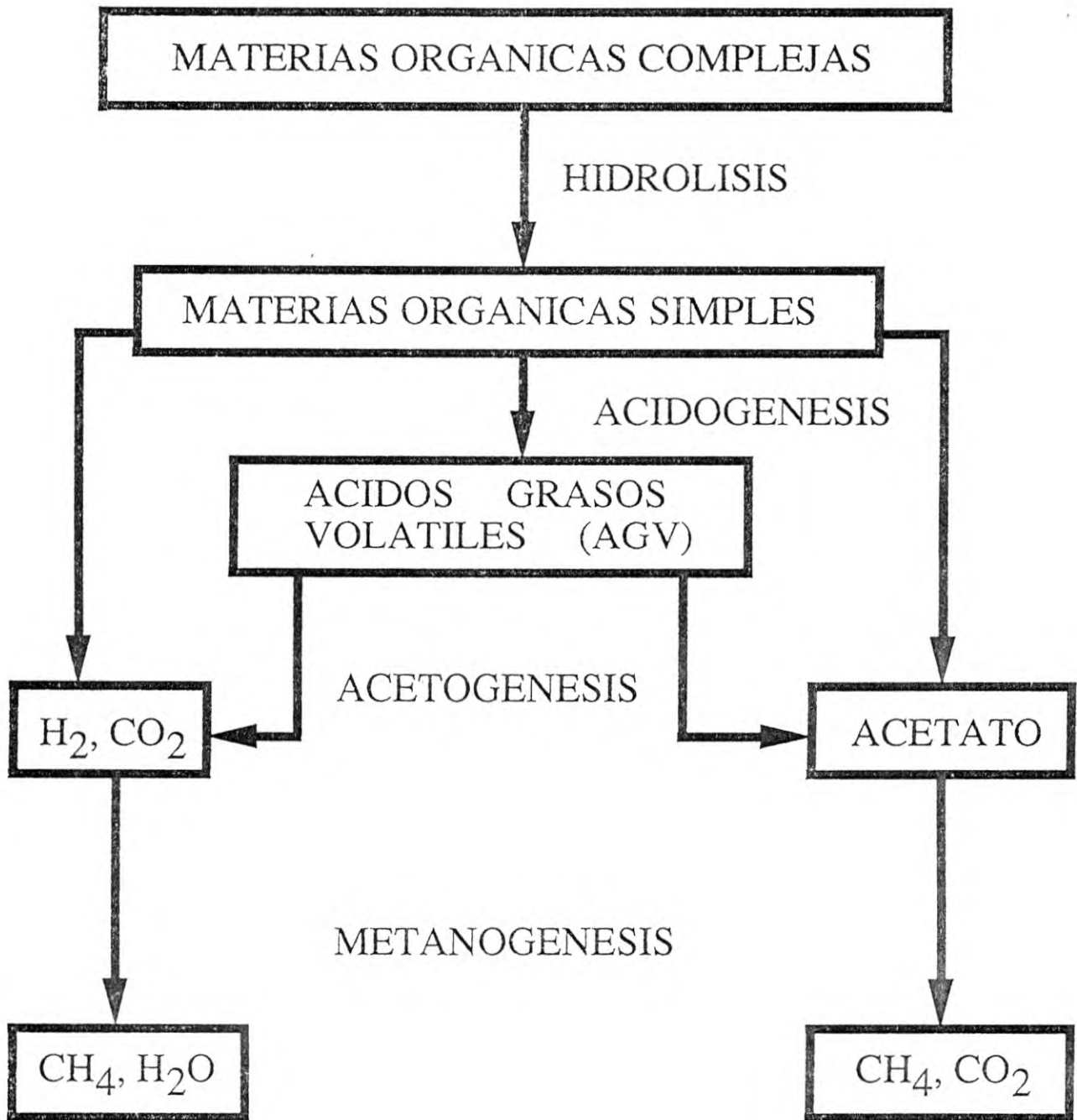
50 A 60% de rendimiento

BIODISCOS

FIGURA 3 : ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA ESTACION DEPURADORA A BIODISCOS



TRATAMIENTOS ANAEROBIOS



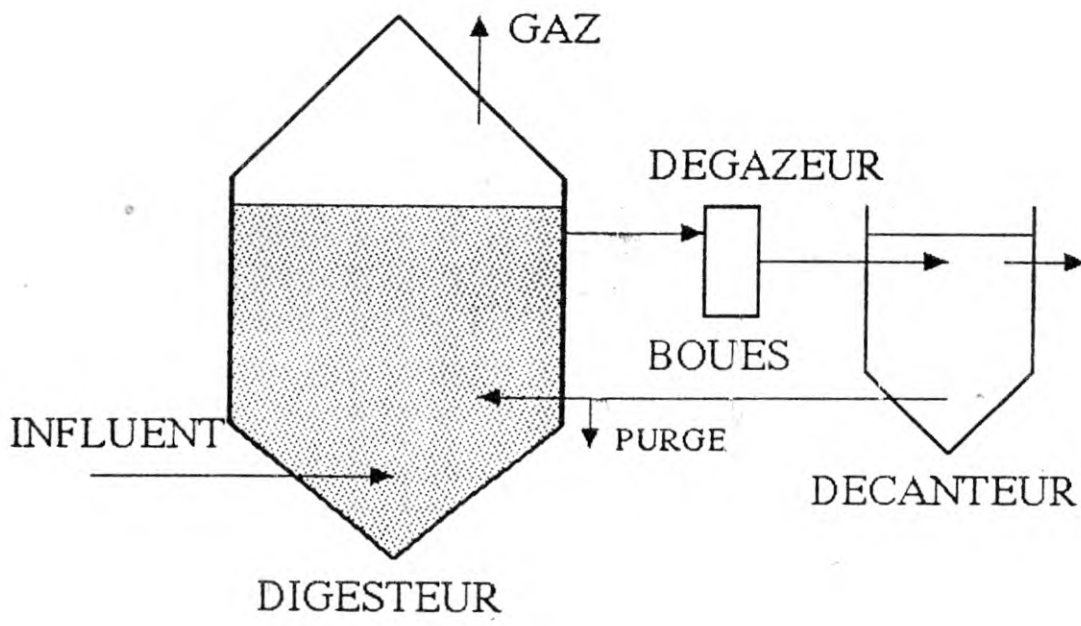
COMPOSICION DEL BIOGAS

CH_4 : 60 a 80%

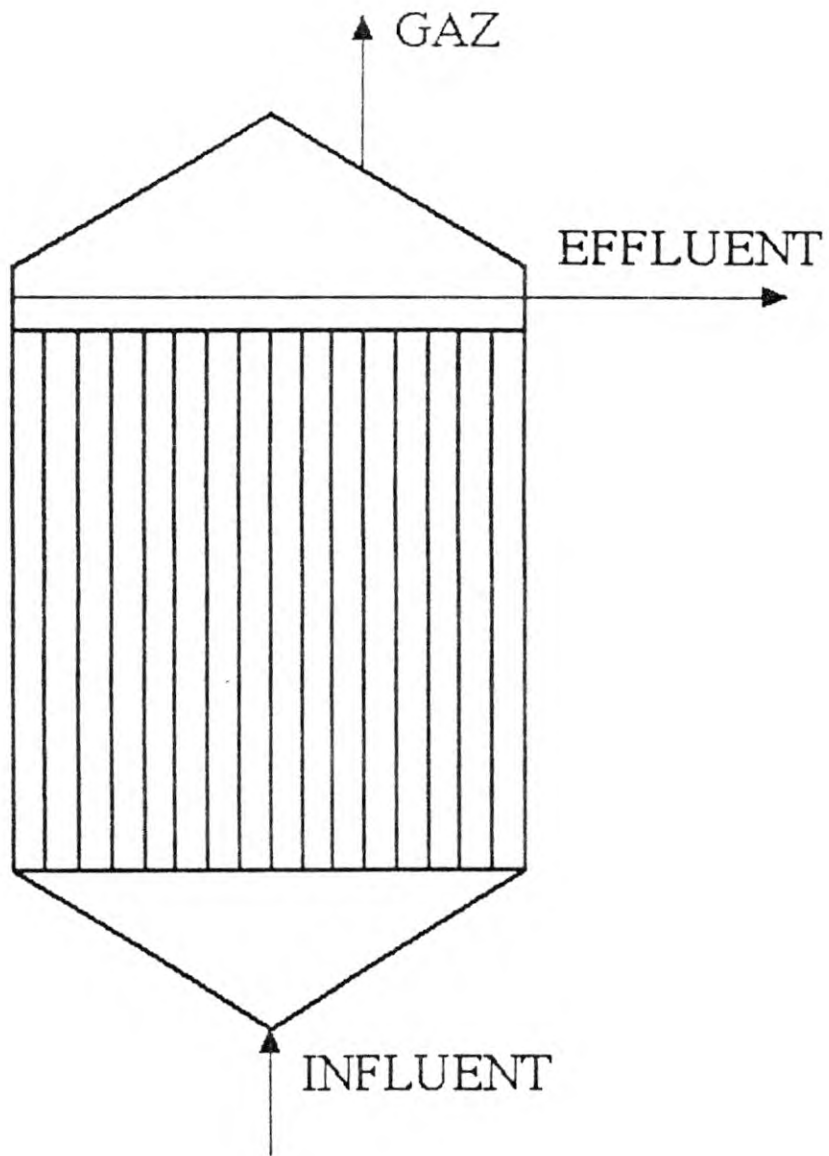
CO_2 : 20 a 40%

H_2S : 1 a 3%

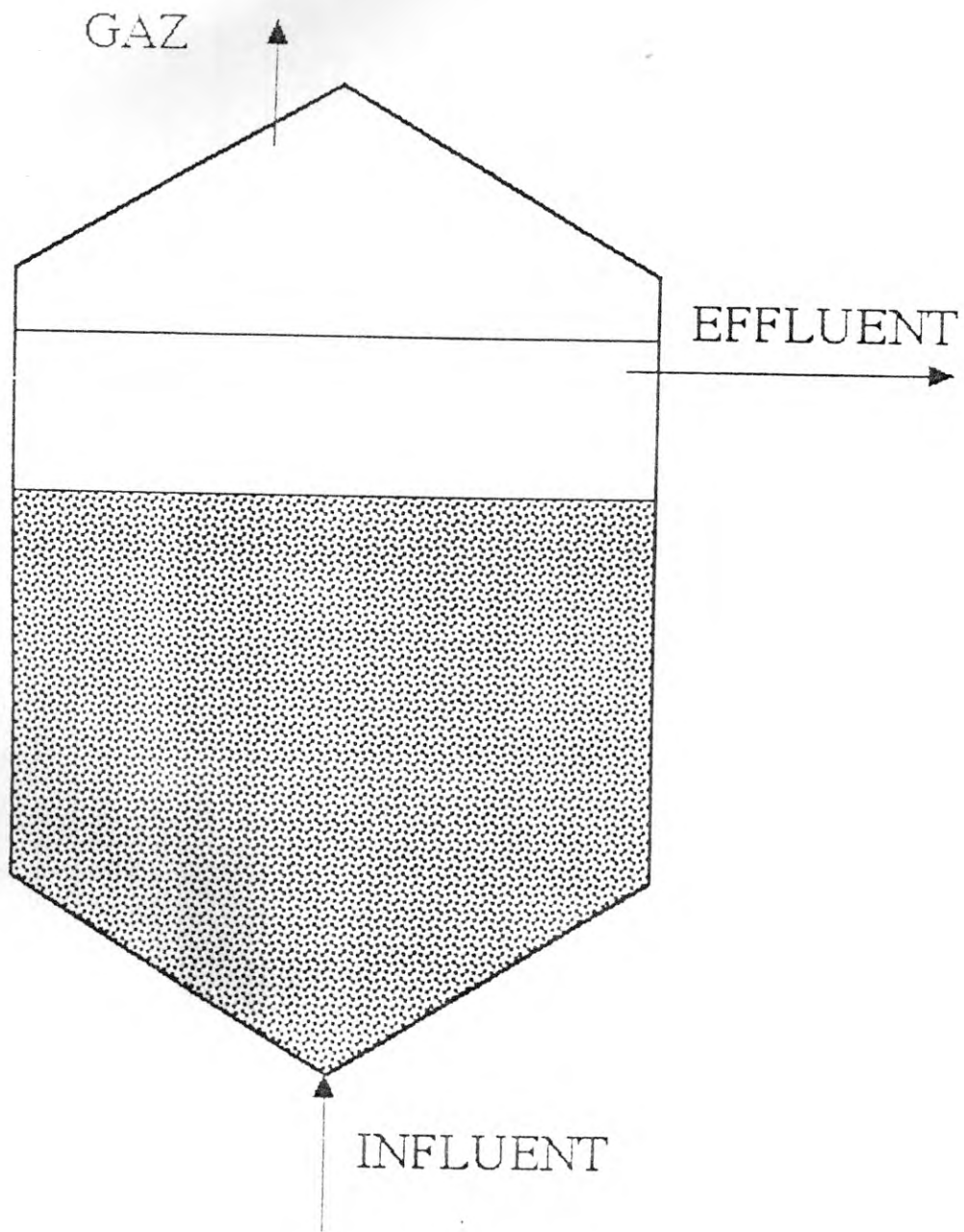
NH_3 : 0,5%



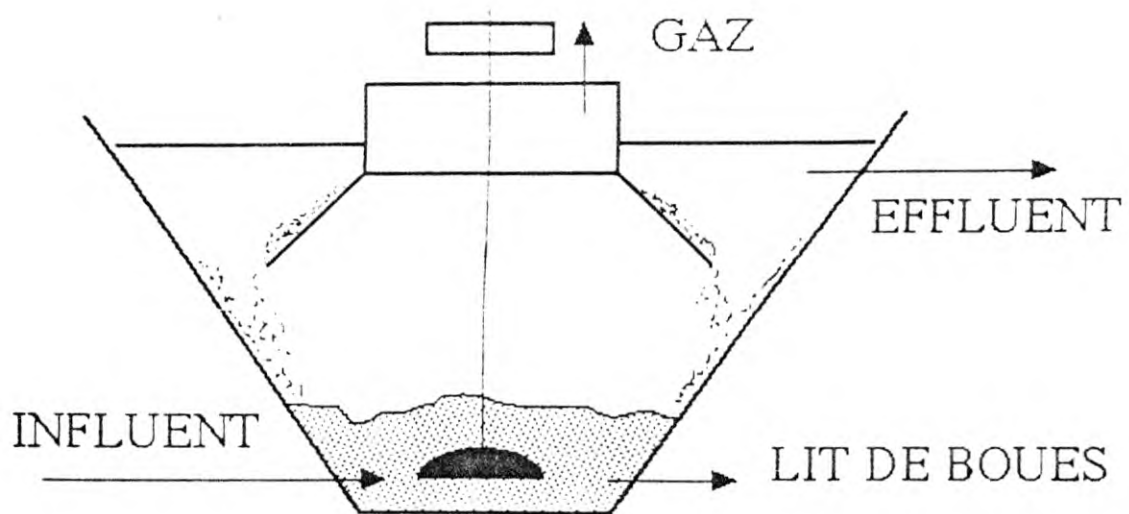
PROCEDE CONTACT



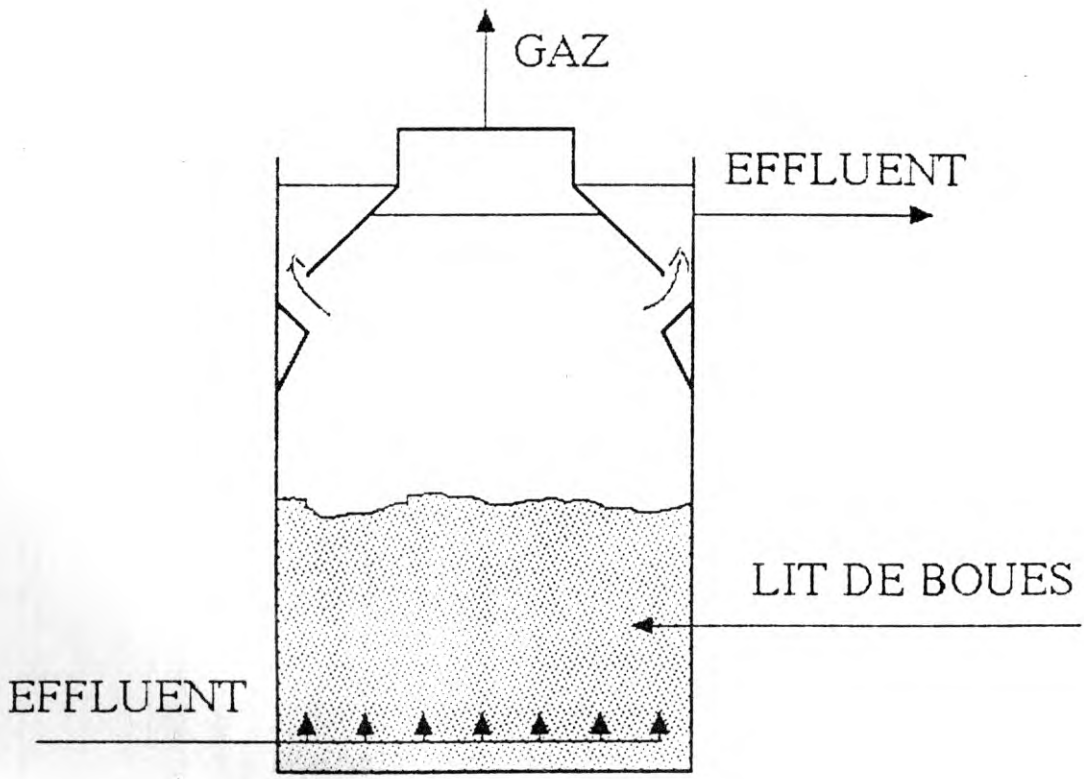
LIT BACTERIEN IMMERGE



LIT FLUIDISE



PROCEDE IRIS



DIGESTEUR UASB



01000741

BIBLIOTECA

Memorias del seminario minero
ambiental, técnico científico /
Ministerio de Minas y Energía

338.27 SE471s Ej.1

FECHA PEDIDO	PRESTADO A	FECHA DEVUELTO