



Análisis químico de cianuro en soluciones de cianuración

F. Nava Alonso, E. Elorza Rodríguez, A. Uribe Salas y R. Pérez Garibay*

RESUMEN

En el proceso de cianuración para la obtención de oro y plata a partir de sus minerales, el análisis químico del cianuro es una operación compleja y de gran importancia para el control del proceso y la descarga de los efluentes al medio ambiente. El cianuro se encuentra en solución formando diferentes compuestos, cada uno de ellos con diferente estabilidad, y por lo tanto, diferente toxicidad, diferente método de análisis y diferente método de eliminación. Para el análisis de cianuro existe una gran variedad de métodos analíticos disponibles pero dichos métodos presentan dificultades a causa de la interferencia de los elementos presentes en la solución. El análisis resulta complicado y los resultados pueden variar según el método utilizado.

En este artículo se presentan los diferentes métodos de análisis químico disponibles para el cianuro: volumetría, electrodo específico y destilación. Se hace especial énfasis en las interferencias y en los problemas que se presentan con cada técnica con el objeto de ayudar en la interpretación de los resultados obtenidos con cada una de estos métodos. Palabra clave: Análisis químico de cianuro, cianuración, cianuro.

INTRODUCCIÓN

El análisis químico es fundamental para el control y seguimiento del proceso de obtención del oro y la plata por cianuración. Por un lado desde el punto de vista de operación de la planta de cianuración: consumo de reactivos y eficiencia del proceso; y por otro lado, desde el punto de vista ambiental: toxicología y daños al medio ambiente. A pesar de su importancia fundamental, el análisis de cianuro es una fuente de preocupación y confusión tanto para los metalurgistas como para los que hacen reglamen-



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN

tos
Mud

Exist
de ci
tar
impr
pres
vista
técni
resu
usua

ANTE

Un p
que
disol
pera
Desp
extra
do la
un p
tiene
titul
probi
ción
conse
práct
ción
aume
dete
plata
titul
canti
con e
(foul
cien
Se ha
es r
mant
pode
cien
adem

Por
sufic
sent

tos ambientales y verifican su cumplimiento (Smith y Mudder, 1991).

Existen métodos de análisis para los diferentes tipos de cianuro; el objetivo de este artículo no es presentar nuevas técnicas sino llamar la atención sobre las imprecisiones y problemas de interpretación que se presentan en el análisis de cianuro desde el punto de vista del proceso de cianuración. Se presentan las técnicas más usadas en el medio y se discuten los resultados y problemas a los que se enfrenta el usuario.

ANTECEDENTES

Un problema típico en las plantas de cianuración es que cuando inicia la operación se tiene una buena disolución del oro y la plata y una buena recuperación en la precipitación de estos metales. Después de unas cuantas semanas, la eficiencia de extracción disminuye aún cuando se sigue manteniendo la misma concentración de cianuro libre. Este es un problema común en el caso de minerales que contienen cobre y donde analizan el cianuro libre por titulación (volumetría). Cuando se presenta dicho problema, lo que se recomienda es descartar la solución e iniciar el proceso con solución fresca (con la consecuente pérdida de reactivos y de valores). En la práctica de cianuración en la que se recircula la solución de cianuro, cuando la concentración de cobre va aumentando se dice que la solución se contamina, deteriorándose la eficiencia de extracción de oro y plata. En estas circunstancias, si bien el método de titulación proporciona una medida eficiente de la cantidad de cianuro libre (el que puede reaccionar con el oro y la plata), la solución está contaminada (fouled) y la medida de cianuro libre no será suficiente para garantizar la eficiencia de la cianuración. Se ha demostrado que la contaminación de la solución es mínima cuando la relación cianuro/cobre se mantiene en 4 (Hedley y Kentro, 1945), pero para poder hacer uso de esta información y no perder eficiencia del proceso, se requeriría analizar el cobre además del cianuro.

Por otro lado, el análisis de cianuro libre no será suficiente para garantizar que el efluente no presente ningún peligro para el medio ambiente. Existen

cianuros complejos, con diferentes estabilidades, los cuales pueden descomponerse con la luz ultravioleta del sol o con el ácido carbónico producido por la absorción del CO_2 del aire, y generar con el tiempo concentraciones de cianuro peligrosas para la vida acuática y humana. Es necesario en este caso realizar análisis de cianuro total, y poseer información acerca de la clase y concentración de los metales presentes, lo que nos indicará la toxicidad a corto y a largo plazo del efluente que se descarta.

COMPUESTOS RELACIONADOS CON EL CIANURO

Como resultado del proceso de cianuración, de la degradación natural de los efluentes del proceso, o del tratamiento de éstos, se forman diversos compuestos solubles relacionados con el cianuro entre los que figuran, además del cianuro libre y los complejos metálicos de cianuro, el tiocianato, el cianato y el amoniaco. Todos estos compuestos son importantes, tanto desde el punto de vista toxicológico como desde el punto de vista de tratamiento. Los principales compuestos relacionados con el cianuro son:

Cianuro libre (CN_i), que comprende el ácido cianhídrico (HCN) y el ion cianuro (CN^-) presentes en la solución, sin tomar en cuenta su procedencia.

Complejos metálicos de cianuro, son todos aquellos compuestos metal-cianuro solubles los cuales, dependiendo de su estabilidad, se clasifican en fuertes o estables (hierro, oro, cobalto, etc.) y débiles (cobre, zinc).

Cianuro total (CN_t), que comprende el cianuro presente en la solución en todas sus formas, incluyendo los cianuros estables (cianuros de hierro). La técnica disponible no cuantifica los cianuros de oro, cobalto y platino.

Tiocianato (SCN^-). La presencia del tiocianato en las soluciones de cianuración se debe a la reacción del cianuro con átomos de azufre inestable, bien durante la aireación previa o durante la lixiviación. El tiocianato es química y biológicamente degradable, siendo los subproductos el ion amonio, el carbonato, el cianuro y el sulfato. En ciertos casos el tiocianato



es más fácilmente oxidable que el cianuro, por lo que la eliminación del cianuro en efluentes con tiocianato supone un mayor consumo de oxidante y encarece el costo de tratamiento. El tiocianato como tal no es muy tóxico para la vida acuática y no está restringido por las normas ambientales, sin embargo, puede llegar a biodegradarse en medios alcalinos y generar cianuro. Por otro lado, si la solución se va a tratar con cloro para la eliminación del cianuro, existe la probabilidad de formación de cloruro de cianógeno (CNCl), el cual es un gas extremadamente tóxico y de muy baja solubilidad en agua.

Amoniaco (NH_3). La presencia de amoniaco en efluentes mineros se debe principalmente a la hidrólisis del cianato. Durante el proceso de cianuración se genera un poco de cianato, aunque la mayor parte viene de la oxidación del cianuro. El cianato se hidroliza generalmente en las presas de jales y se disipa en algún grado, sin embargo, frecuentemente persiste en concentraciones suficientes para causar mortalidad en los peces. El amoniaco libre forma complejos solubles con muchos metales pesados (Cu, Ni, Ag, Zn), por consiguiente, la presencia de amoniaco en los efluentes puede inhibir la precipitación de estos metales a valores básicos de pH por encima de 9, que es el intervalo a que generalmente se realiza la precipitación de los iones metálicos.

TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS

El primer paso para tener un buen análisis de cianuro es realizar un buen muestreo. Se debe tomar un volumen de solución lo suficientemente pequeño para transportarse de forma adecuada pero que garantice representar correctamente a la solución que se desea analizar. Es importante utilizar botellas nuevas de plástico, no contaminadas con cianuro (pueden contaminarse por humos si los frascos se almacenan junto a cianuro sólido o soluciones de cianuro). Es aconsejable que se conozca la solución (presencia de sulfuros, oxidantes, sólidos, pH, etc.), para su pretratamiento si se requiere.

Debido a su toxicidad, es importante manejar con precaución las soluciones de cianuro. Se debe trabajar bajo campana o en un lugar bien ventilado. Hay

que tener especial cuidado cuando se requiere disminuir el pH de la solución (para análisis de cianato por ejemplo, o para conservación de tiocianato en las muestras), porque a valores de pH menores de 9 se genera ácido cianhídrico (HCN), gas tóxico.

El pretratamiento de las muestras depende de las interferencias que se presenten en la solución. Los sulfuros y agentes oxidantes se remueven por métodos especiales; la mayoría de las otras interferencias son removidas durante la destilación. Los cianuros son reactivos e inestables, por lo que es importante analizar las muestras tan pronto como sea posible. El análisis debe hacerse dentro de las 24 horas que siguen a la toma de la muestra. Si la muestra no se analizará inmediatamente, adicione NaOH u otra base fuerte hasta un pH de 12-12.5, y guarde la muestra herméticamente cerrada, con el mínimo de aire, protegida de la luz del sol y a una temperatura de 4°C (Higgs, 1992).

Si la muestra contiene sólidos, éstos pueden reaccionar con el cianuro, por lo que se recomienda guardar las muestras decantadas. Es preferible no filtrar puesto que en la filtración existe el riesgo de que el cianuro se vea disminuido (Smith y Mudder, 1991).

Es importante tomar en cuenta que los conservantes químicos para preservar las muestras aumentan la variabilidad del análisis y causan interferencias con las técnicas de análisis químico empleadas.

INTERFERENCIAS EN EL ANÁLISIS DE CIANURO

La presencia de diferentes elementos o compuestos en la solución puede interferir de una manera positiva o negativa en el resultado del análisis químico de cianuro según la técnica utilizada. Las principales sustancias que causan interferencia en el análisis de cianuro son (Standard-Methods, 1989):

1. Turbidez de la solución

La turbidez de la solución puede afectar las técnicas de análisis colorimétricas. Normalmente para eliminar todo color, una destilación de la solución es suficiente.