

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
PROGRAMA DE DOCTORADO
DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO
AMBIENTE



TESIS

**EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA DADA LA EXPOSICIÓN A CIANUROS EN
EFLUENTES Y RELAVES MINEROS AURÍFEROS, ANANEA-PUNO**

PRESENTADA POR:

RENÉ GERMÁN SOSA VILCA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO

AMBIENTE

PUNO, PERÚ

2016

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
PROGRAMA DE DOCTORADO
DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO
AMBIENTE

TESIS

EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA DADA LA EXPOSICIÓN A CIANUROS EN
EFLUENTES Y RELAVES MINEROS AURÍFEROS, ANANEA-PUNO

PRESENTADA POR:

RENÉ GERMÁN SOSA VILCA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO
AMBIENTE

APROBADA POR EL SIGUIENTE JURADO:

PRESIDENTE


.....
Dr.Sc. WALTER ALEJANDRO ZAMALLOA CUBA

PRIMER MIEMBRO


.....
Dr.Sc. EUGENIO ALFREDO CAMAC TORRES

SEGUNDO MIEMBRO


.....
Ph.D. BERNARDO ROQUE HUANCA

ASESOR DE TESIS

.....
Dr. EDMUNDO GERARDO MORENO TERRAZAS

ÁREA: Ciencia, tecnología y medio ambiente

TEMA: Toxicidad ambiental de cianuros

LÍNEA: Impacto tecnológico y ambiente

Puno, 09 de diciembre de 2016.

DEDICATORIA

Al creador de todas las cosas, el que me ha dado fortaleza para continuar cuando a punto de caer he estado; por ello con toda la humildad que de mi corazón pueda emanar, dedico primeramente mi trabajo a Dios.

De igual forma, dedico a la memoria de mis padres, Cirilo y Gabina que han sabido formarme con buenos sentimientos, hábitos y valores, lo cual me ha ayudado a salir en momentos más difíciles.

A mi querida esposa Lady, por su comprensión, paciencia, cariño y apoyo indesmayable e incondicional que directamente me impulsó para llegar hasta este lugar; y a mis hijos Verónica y Elvis quienes motivaron mi perseverancia para conseguir mis objetivos.

A mi hermano Rodolfo quien estuvo siempre permanente junto a mí, a veces haciendo el papel de padre.

AGRADECIMIENTOS

- A la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional del Altiplano, por la oportunidad de permitirme lograr la culminación del presente trabajo de Investigación.
- Al mi asesor de tesis Dr. Edmundo Moreno Terrazas, por apoyarme en la dirección para la realización y culminación del presente trabajo de grado.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL.....	iii
ÍNDICE DE CUADROS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE ANEXOS	ix
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I**PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN**

1.1	PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	4	
1.2	PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	7	
	1.2.1	Pregunta General de Investigación.....	8
	1.2.2	Preguntas Específicos de Investigación	8
1.3	JUSTIFICACIÓN	8	
1.4	OBJETIVOS	9	
	1.4.1	Objetivo General.....	9

1.4.2	Objetivos Específicos.....	10
1.5	HIPÓTESIS	10
1.5.1	Hipótesis General	10
1.5.2	Hipótesis Específicas.....	10

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1	ANTECEDENTES	12
2.2	GENERALIDADES. GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO DE LA MINERÍA.....	14
2.3	IMPACTO DE LA MINERÍA	16
2.4	EXPLOTACIÓN DE ORO EN EL PERÚ.....	17
2.5	CIANURACIÓN	19
2.5.1	Usos, propiedades y toxicidad en la actividad minera aurífera .	19
2.5.2	Compuestos relacionados con el cianuro	23
2.5.3	Interferencias en el análisis del cianuro	26
2.5.4	Técnicas de análisis químico	28
2.6	SEGURIDAD AMBIENTAL MEDIANTE APLICACIÓN CON MODELOS BIOLÓGICOS DE EXPERIMENTACIÓN EVALUACIÓN DE RIESGO..	33
2.7	MARCO CONCEPTUAL.....	38

CAPÍTULO III**METODOLOGÍA**

3.1	MATERIALES Y MÉTODOS	44
3.1.1	Ámbito de estudio	44
3.1.2	Población y muestra	44
3.1.3	Descripción de las técnicas y procedimientos.....	45
3.1.4	Determinación de la Concentración de Toxicidad Letal Media por exposición a Cianuro libre en Modelos Biológicos de experimentación.....	48
3.1.5.	Predicción del riesgo ecotoxicológico por exposición a cianuro libre y disociado con ácido débil (WAD).....	50
3.1.6	Diseño de técnicas de recolección de información	51

CAPÍTULO IV**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CIANURO LIBRE Y DISOCIADO CON ÁCIDO DÉBIL (WAD) EN EFLUENTES Y RELAVES MINEROS.....	54
4.2	EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN TÓXICA LETAL MEDIA POR EXPOSICIÓN A CIANURO LIBRE EN EFLUENTES Y RELAVES MINEROS UTILIZANDO EL BIOMODELO DE EXPERIMENTACIÓN <i>Eisenia Andrei</i>	63

4.3 ANÁLISIS DE LA PREDICCIÓN DEL RIESGO TOXICOLÓGICO AMBIENTAL EN RESIDUALES MINEROS EXPUESTOS A CIANURO MEDIANTE EL PROGRAMA GECOTOXIC	71
4.3.1 Bases científicas para la evaluación de riesgo ecológico	76
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXOS	99



ÍNDICE DE CUADROS

1	Concentración de cianuro libre en efluentes y relaves por período (ppm).	55
2	Análisis de la varianza	56
3	Contraste múltiple de rango.	57
4	Concentración de cianuro disociable en efluentes por período (ppm). ...	58
5	Resumen estadístico de las concentraciones de cianuro disociado por períodos.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

1	Esquema en modelos biológicos para la curva dosis-respuesta	49
2	Curva dosis-respuesta en <i>Eisenia andrei</i> por exposición a cianuro libre en efluentes/período de estiaje (ppm)	64
3	Curva dosis respuesta en <i>Eisenia andrei</i> por exposición a cianuro libre en relaves/período de estiaje (ppm)	65
4	Predicción de riesgo ambiental mediante programa GECOTOXIC	74

ÍNDICE DE ANEXOS

1	Efluentes mineros	99
2	Toma de efluentes mineros en poza de tratamiento.....	101
3	Toma de relaves mineros	102
4	Análisis ecotoxicológicos	103

RESUMEN

El objetivo de la presente investigación fue evaluar la toxicidad dada la exposición a cianuros en efluentes y relaves mineros auríferos, Concesión Minera Ana María 5 en Ananea, Puno-Perú. Para ello, se realizó durante los períodos de estiaje y lluvia, determinación de la concentración por cianuro libre para los efluentes y relaves, así como cianuro disociable con ácido débil para los efluentes. La evaluación de la concentración de cianuro libre se realizó mediante el método del nitrato de plata, mientras que el cianuro disociado con ácido débil, fue a través del método por ácido pícrico. Se realizó un bioensayo de toxicidad letal aguda (CL_{50}) por exposición a cianuro libre en efluentes como relaves utilizando *Eisenia andrei* como biomodelo de experimentación. Con las concentraciones de cianuros y la toxicidad letal aguda se estimó el riesgo ambiental mediante el programa multifuncional GECOTOXIC. Las concentraciones promedio de cianuro libre en efluentes y relaves fueron 0.15 mg.L^{-1} y 0.03 mg.L^{-1} respectivamente, superando el valor establecido por la norma ambiental utilizada (0.022 mg.L^{-1}). El valor del cianuro disociado con ácido débil WAD en efluentes fue 0.21 mg.L^{-1} , no siendo comparado debido a la inexistencia de norma referativa. La CL_{50} , de cianuro libre indicó letalidad a 0.078 ppm , siendo significativo este valor en el efluente al ser diluido en un 50%. En el caso de la CL_{50} para el relave, la concentración tóxica fue 0.016 ppm , observándose efectos adversos a baja concentración de tratamiento experimental. El programa GECOTOXIC, indicó predicción de riesgo ambiental según el tipo de fuente y la exposición a cianuros como de tipo alta.

Palabras claves: Ananea-Puno, cianuro disociado con ácido débil, Cianuro libre, efluentes, minería aurífera, relaves.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the environmental toxicology of mining residues caused by cyanide exposure in effluents and tailings, Ana María 5 Mining Concession in Ananea, Puno, Peru. The study was carried out in residuals, during periods of little and medium rain, determination of the concentration for free cyanide applicated a effluents and tailings, how dissociated with weak acid for the effluents. The evaluation of the free cyanide concentration was carried out using the silver nitrate method, whereas the cyanide dissociated with weak acid was analyzed using the picric acid method. Once both concentrations were determined, an acute lethal toxicity bioessay was performed for both environmental matrizes using the biological model of experimentation of *Eisenia andrei*. With the analytical determinations and the lethal acute toxicity, the environmental toxicology of both effluents and tailings was estimated using the GECOTOXIC program. The average concentrations of free cyanide in both the effluents and tailings were 0.15 mg.L^{-1} and 0.03 mg.L^{-1} , exceeding the value established by the environmental regulations (0.022 mg/L^{-1}). As for the value of the WAD cyanide in effluents, it was 0.21 mg.L^{-1} , it was not compared due to the non-existence of a reference standard. With the average value of free cyanide in effluents, the calculated LC_{50} showed lethality at 0.078 ppm which was significant since the effluent was diluted to 50%. In the case of the LC_{50} , calculated for tailings toxicity, the toxic concentration was 0.016 ppm ; in very low concentration of free cyanide, adverse effects were observed. The GECOTOXIC program indicated that the prediction of environmental risk of the source from exposure to cyanides was high.

Keywords: Ananea-Puno, cyanide dissociated with weak acid, effluents, free cyanide, gold mining, tailings.

INTRODUCCIÓN

El auge minero resitúa a los Andes en el corazón de problemáticas locales, provinciales, nacionales e internacionales y liga las formas de organización espacial y las dinámicas territoriales cordilleranas a tendencias económicas, sociales y políticas que trascienden las propias fronteras nacionales, pues la mayoría de los minerales extraídos son destinados a la exportación (Szablowski, 2007; Alimonda, 2011).

Resulta relevante observar los vínculos entre las actividades mineras y el desarrollo territorial e interrogar cuáles son las consecuencias territoriales asociadas a las nuevas jerarquías funcionales de una economía globalizada, donde se afirma que las implantaciones extractivas derivan de la puesta en producción de espacios a-territoriales, esenciales para el funcionamiento del mundo globalizado contemporáneo, aunque contribuyan a la fragmentación del espacio nacional (Magrin & Laetitia, 2011). El enfoque utilitarista del ambiente permite ver esa fragmentación como una de las bases organizativas del modelo extractivo-exportador y distinguir los territorios mineros de aquellos donde priman otros modelos de desarrollo (Denoël, 2014).

La Organización Internacional del Trabajo (OIT, 1999), plantea que más de 13 millones de personas en el mundo realizan actividad minera en pequeña escala (MPE); y en América Latina y el Caribe, representa alrededor de 1.6 millones de personas.

Martínez (2002), expresa que existen diversas opiniones que tratan de informar la expansión de la minería en pequeña escala para la región, donde se explica que las causas de su rápida expansión (últimos 20 años), han sido, por una parte,

la búsqueda de alternativas a la identificación sobre condiciones de pobreza directamente relacionada con el desempleo urbano y, por otra parte, a la baja rentabilidad de las actividades agropecuarias tradicionales en zonas rurales. Asimismo, en algunos casos de países como en el Perú, puede considerarse de forma subjetiva la situación de violencia política (conflictos socioambientales).

Puede expresarse a criterios interpretativos que la explotación de la pequeña minería, independientemente que trae consigo desarrollo económico, genera en múltiples ocasiones desequilibrios para los ecosistemas y la salud humana, ya que dentro de las principales causas se encuentran altas concentraciones de sólidos totales en los efluentes mineros que son consecuencia, del beneficio de mineral morrenico que proviene de la etapa de clasificación en húmedo y fina (GRILMBP, 2002).

Argota, Argota, & Mamani (2014), en un estudio sobre determinación por exposición a cianuro libre en efluentes mineros correspondientes a la Planta Artesanal Poderosa Ananea-Puno, muestrearon efluentes en período de lluvia como estiaje, donde se encontró valores promedios de cianuro libre (ppm) entre 0.13 y 0.14 respectivamente, no existiendo diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$) y donde estos valores superaron lo permisible. Finalmente, concluyeron que los efluentes mineros están siendo vertidos ambientalmente con exposiciones significativas de cianuro libre.

Ticona & Argota (2016), en un estudio sobre predicción de riesgo ecotoxicológico dada la exposición a cianuro libre mediante modelación cinético-matemática en condiciones controladas utilizando el biomonitor ecotoxicológico *Gambusia punctata*, muestrearon aguas en tres puntos correspondientes al ecosistema

Ramis-Cuenca Hidrográfica Titicaca en Puno, donde se encontró que las concentraciones de cianuro libre en los puntos de muestreo, estuvieron entre 0.14-0.16 mg.L⁻¹, superando lo recomendado. Asimismo, se observó según la curva dosis-respuesta, mortalidad total de los individuos a las 24 horas de duración del ensayo, donde se observó 50% de muerte en los individuos. La ecuación de regresión entre la mortalidad y el tiempo, arrojó que, a una concentración de 0.024 ppm durante 20 minutos, ocasionó la muerte del 10% de los individuos. En este estudio se mencionó que el cianuro libre está en forma biodisponible pues sus concentraciones aun siendo bajas presentaron efectos de riesgo ecotoxicológico, provocando la muerte en un tiempo relativamente corto.

CAPÍTULO I

PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

La actividad minera, a través de los siglos ha formado parte de la historia y del desarrollo económico de muchos países a nivel mundial. Sin embargo, muy notorio han sido los efectos sociales y ambientales que ha generado esta industria en detrimento de los diferentes ecosistemas relacionados con la misma. La extracción de los metales nobles en particular el oro, empezó a incrementarse en el siglo XVI después del descubrimiento de las Américas. El período sucesivo de auge para la extracción de este metal comienza en los años veinte del siglo XIX, el cual está muy relacionado con el descubrimiento y explotación de los placeres auríferos tanto de los Urales como la Siberia (Gallardo, Cabrera, Bruguera, & Madrazo, 2013).

Según Deza (2002), dentro de los primeros productores de oro, la República del Perú se sitúa desde 1998 en el octavo lugar a nivel mundial. Buezo de Mazanedo (2005), refiere en lo particular que la minería en pequeña escala (MPE) en el Perú, explota casi exclusivamente oro y la

misma se desarrolla principalmente en seis regiones del país las cuales corresponden a Madre de Dios, Puno, Ica, Ayacucho, Arequipa y La Libertad respectivamente.

Mudder & Botz (2004), menciona que la explotación de oro como uno de los minerales preciosos, demanda la utilización entre otros reactivos de cianuro. El cianuro, a pesar de ser un anión monovalente que está ampliamente difundido en la naturaleza, existiendo en las primeras etapas del desarrollo y formación de la vida en la tierra es altamente venenoso, ya que provoca efectos irreversibles no solo al medio ambiente sino para la salud humana, entre los que figura daños al cerebro y el corazón, producción de estado de coma, así como la propia muerte del individuo. A niveles más bajos, ATSDR (1997) y CDC (2003), reportan que la exposición a cianuro puede producir dificultad al respirar, vómitos, alteraciones en la sangre, cefalea y dilatación de la glándula tiroides.

Por los efectos antes mencionados, Del Valle (2006), destaca que se hace necesario un manejo responsable y con conocimientos claros de la peligrosidad y riesgo del cianuro en lo particular con el uso del NaCN en las operaciones mineras de oro. Asimismo, ha sido destacado que, de acuerdo a la Ficha de Evaluación de Riesgos, donde se presentan los niveles o grados de riesgos expuestos se concluye, que el manejo del cianuro es de por sí crítico; siendo su prioridad de atención cuando los niveles superan valores permisibles de exposición ocupacionales (IMIC, 2005).

Debe señalarse que el cianuro en la minería se utiliza en varias aplicaciones que van desde lixiviante para la extracción de oro contenidos

en las menas auro-argentíferas, depresor de minerales de hierro y zinc durante la concentración por flotación de menas de sulfuros polimetálicos hasta depresor en la separación de concentrados de plomo-cobre. Sin embargo, hay que considerar que la actividad minera, por un lado, no solo produce impactos socioeconómicos sobre una región determinada, sino además genera como principales impactos ambientales, los contaminantes relacionados con efluentes, así como los peligrosos pasivos ambientales. Los relaves mineros como un tipo especial de pasivo ambiental, genéricamente es un impacto ambiental que no fue adecuadamente previsto, mitigado y/o eliminado durante el desarrollo de cualquier actividad minera, constituyendo de esta forma una deuda social con el ecosistema (Argota *et al.*, 2014).

Vega (2005), refiere que bajo el esquema de la gestión ambiental sistémica que desarrolla como misión las funciones de recuperación, uso y aprovechamiento sostenible, además de la conservación de bienes y servicios ambientales de los ecosistemas, los pasivos se ubican en la escala más “cenicienta y huérfana” de los problemas ambientales, ya que su manejo se realiza con acciones de recuperación donde en la mayoría de las veces, implican altas erogaciones económicas que son finalmente endosadas al Estado, aunque ello nunca han sido ni son una prioridad para éste.

Por su parte, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, define pasivo ambiental como una obligación de incurrir en un costo futuro en consecuencia de una actividad o conducta, realizada en el presente o

pasado que puede afectar al ambiente de manera adversa (Econometria-UPME, 2002).

Verter los residuos del cianuro en la naturaleza sin ningún tratamiento, puede afectar la capacidad de auto-recuperación de los cuerpos receptores o del suelo sobre el cual se disponen, ya que alteran sus características y provocan una eminente contaminación y gran impacto ambiental, al destruir ecosistemas y afectar la salud de poblaciones. Las nuevas tendencias para la protección de los recursos naturales tanto renovables como no renovables realizadas por la actividad laboral minera, es conocer cuáles son los contenidos de elementos tóxicos como el cianuro que se genera en sus efluentes y relaves mineros para luego disponer de tecnologías más limpias de tratamiento ambiental que permitan prevenir los efectos adversos que se ocasionan sobre el medio ambiente, por lo que no solo sería factible realizar determinaciones analíticas sobre posibles concentraciones de cianuro en residuos, sino además poder señalar cuáles serían los posibles efectos adversos o toxicológicos sobre factores bióticos y abióticos, a través de modelos predictivos biológicos de experimentación y programas de riesgo ambiental con variables reales de medición. Es por ello que en este trabajo de investigación se planteó lo siguiente:

1.2 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

¿Cuál es la exposición a cianuros en efluentes y relaves mineros que generan toxicidad y define riesgo ambiental ocasionado por la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú?

1.2.1 Pregunta General de Investigación

¿Podrían generar toxicidad ambiental la concentración de cianuros en efluentes y relaves mineros generados por la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú?

1.2.2 Preguntas Específicos de Investigación

- a) ¿Cómo podría determinarse la concentración de cianuros en efluentes y relaves mineros generado por la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú?
- b) ¿Cómo podría analizarse la toxicidad de cianuros generada por la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú?
- c) ¿Con qué herramienta podría predecirse el riesgo ambiental ante la exposición a cianuros en residuos generados por la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú?

1.3 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el análisis de la toxicidad ambiental con predicción de riesgo sobre los residuos de la minería aurífera, representa una de las razones científicas de mayor prioridad; y que aún siguen siendo muy limitados los estudios realizados para tal fin. Es por ello que, atendiendo a los valores potenciales metodológicos de investigación, el presente trabajo expresa lo siguiente:

- **Conveniencia:** permitirá conocer cuáles será la concentración de cianuros en efluentes y relaves mineros procedentes de la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú.
- **Relevancia social:** podrá indicarse el riesgo toxicológico ambiental según los niveles de concentración de cianuros en efluentes y relaves mineros generados por la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú.
- **Viabilidad de la investigación,** la misma presentará como alcance su expresión concreta de realización, ya que se dispondrá de recursos materiales, financieros como humano permitiéndose de esta forma, ejecutar las acciones declaradas en el plan de diseño, según el tiempo asignado.
- Por cuanto, la investigación presentada tendrá como **consecuencia** todo el juicio de valor ético, por cuanto no solo está sustentada sobre principios y normas científicas de desarrollo, sino además sobre una plataforma de competencia profesional que posibilitará el análisis ambiental de aplicación.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

Evaluar la toxicidad dada la exposición a cianuros en efluentes y relaves mineros auríferos en Ananea, Puno.

1.4.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar en efluentes y relaves mineros auríferos concentración de cianuro libre, así como cianuro disociable en ácido débil para efluentes.
- b) Evaluar la concentración letal media por exposición a cianuro libre en efluentes y relaves mineros utilizando el biomodelo de experimentación *Eisenia andrei*.
- c) Analizar predicción del riesgo toxicológico ambiental en residuales mineros expuestos a cianuro mediante el programa GECOTOXIC

1.5 HIPÓTESIS

Para este trabajo de investigación explicativa, atendiendo a su enfoque cuantitativo según la lógica deductiva del conocimiento científico, se plantea como hipótesis lo siguiente:

1.5.1 Hipótesis General

Es posible conocer los efectos toxicológicos por exposición a cianuros en efluentes y relaves mineros mediante su concentración analítica, ensayos con modelos biológicos de experimentación y programas predictivos con variables de medición reales aplicados a la Concesión Minera Ana María 5 de Ananea, Puno-Perú.

1.5.2 Hipótesis Específicas

- a) Las concentraciones de cianuros en efluentes y relaves mineros pueden generar daños ambientales.

- b) La utilización del biomodelo *Eisenia andrei*, puede permitir conocer la toxicidad de efluentes y relaves.

- c) La utilización del programa GECOTOXIC, puede predecir el riesgo ambiental dada la toxicidad por exposición a cianuros en efluentes y relaves.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Durante el 2010 las exportaciones mineras metálicas y no metálicas del Perú registraron la más alta cifra de su historia: 21 mil 974 millones de dólares, siendo el cobre y el oro los dos productos mineros que registraron los más altos montos en el conjunto de las ventas peruanas que se realizaron al exterior, según ha informado el Ministerio de Energía y Minas (MEM) con datos del Banco Central de Reserva (BCR). La variación de flujo entre el 2009 y el 2010 ha sido de \$5,464.00 USD millones (MEM, 2011). En realidad, el Perú venía experimentando un crecimiento económico considerable desde hace alrededor de una década dada a las exportaciones principalmente mineras; sin embargo, se puede observar que ya desde el año 2011, la tendencia ha ido disminuyendo, donde en el 2014 se experimentó el crecimiento más bajo de la última década de bonanza económica (2,36%) que luego experimentaría un ligero repunte durante el 2015 al alcanzar 3,26%. Esta desaceleración se puede apreciar

también en las cifras de pobreza total y pobreza extrema, las cuales siguen evolucionando de manera positiva, aunque en los últimos dos años esta reducción ha sido más lenta (Meléndez & Sosa, 2013; Barrenechea & Sosa, 2014).

Cuando el mineral que contiene a los minerales preciosos presenta cobre, una dificultad típica de las plantas de cianuración es que se suele tener una buena disolución del oro, plata y una buena recuperación en la precipitación de estos metales sólo al inicio de la operación (Rees & Van-deventer, 1999). Después de varias semanas, la eficiencia de extracción disminuye, aun 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 se analiza el cianuro libre por titulación volumétrica (Lu, Dreisinger, & Cooper, 2002; Nava, Elorza, Pérez, & Uribe, 2007).

Cuando se presenta la situación anteriormente descrita, según Lu *et al.* (2002), lo que se realiza por norma comúnmente 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 de la cantidad de cianuro libre, la solución está contaminada (*fouled*) y la medida de cianuro libre no será suficiente para garantizar la

eficiencia de la cianuración (Rees & Van-deventer, 1999; Shantz & Reich, 1978).

Por otro lado, el análisis de cianuro libre no será suficiente para garantizar que el efluente no represente ningún peligro para el medio ambiente. Existen cianuros complejos que pueden descomponerse con la luz ultravioleta del sol o con el ácido carbónico producido por la absorción del CO₂ del aire y, con el tiempo, generar concentraciones de cianuro peligrosas para la vida acuática y humana. Es necesario, en este caso, realizar análisis de cianuro total y tener información sobre el tipo y la concentración de los metales presentes, lo que indicará la toxicidad a corto y a largo plazo del efluente que se descarta (Nava *et al.*, 2007).

2.2 GENERALIDADES. GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO DE LA MINERÍA

Según Vega (2011), la información de tipo ambiental constituye un “valioso activo” en la gestión ambiental hacia la sostenibilidad. Saber y medir lo que pasa en la dimensión ambiental, es muy importante debido a que se generan, sustentan, deterioran y/o renuevan el total de bienes y servicios ambientales, donde no poder contar con mediciones adecuadas, podrían entonces tenerse aproximaciones solo cualitativas de lo que está ocurriendo con el patrimonio natural. En consecuencia, es absolutamente indispensable contar con información de calidad debidamente recolectada, procesada y finalmente dispuesta que facilite la optimización sobre todo lo relacionado con la formulación, implementación y el control de la gestión ambiental.

La negligencia relacionada con la política ambiental en cualquier actividad humana, está posibilitando que constantemente se generen dolos directos como eventuales comprometiéndose el equilibrio natural de los ecosistemas, donde autoridades regulatorias podrán disponer previo ejercicio en competencia, el establecimiento de un nexo de causalidad entre los efectos e impactos de los residuales tributarios contaminantes y su correspondiente afectación al medio ambiente. Según el Programa de Investigaciones de Residuos (PIRS, 2009) se menciona que, ante la magnitud y la complejidad de los sistemas naturales, las valoraciones estimadas son imperfectas y parciales pero frente al problema ambiental y económico que implica el deterioro y la pérdida en algunos casos de forma irreversibles de los recursos naturales, las opciones de conservarlos, degradarlos o convertirlos para otros usos, tienen implicaciones en términos de valores ganados o perdidos y solo un análisis detallado de tales ganancias y pérdidas puede apoyar eficazmente la toma de decisiones para orientar la acción.

El tema de la gestión ambiental visto como contribución al desarrollo tecnológico y económico tiene una dimensión cultural y política que va a exigir la participación democrática de todos en la toma de decisiones para los cambios que sean necesarios, adoptando acciones voluntarias de conducta y tecnologías más limpias (Del Valle, 2006).

Según Garzón (2011), menciona que la actividad minera constituye una gran oportunidad para la sociedad que, si es aprovechada de manera sostenible, podría contribuir al desarrollo social y económico equitativo de las poblaciones y de las regiones en las cuales se desarrolla esa actividad.

El valor de los metales preciosos hoy en día, radica tanto en su función de satisfacer necesidades humanas culturales como estatus por reconocimiento, en correspondencia con el imaginario social del poder económico como en los usos estratégicos en los nuevos materiales empleados tanto en la industria microelectrónica como de las comunicaciones, por mencionar en este caso al oro.

La tradición milenaria de extracción y beneficio artesanal, día a día se va perdiendo y en contraposición la mecanización de la actividad minera y de los procesos de beneficios la han ido reemplazando; adicionalmente, la aparición de sustancias altamente tóxicas como el cianuro, están sustituyendo la concentración gravimétrica (CRC, 2007), por lo que, sin duda alguna, el impacto actual de la minería representa una gran preocupación ambiental para los gobiernos.

2.3 IMPACTO DE LA MINERÍA

Dentro de los principales impactos negativos de la actividad minera se encuentran la contribución al calentamiento global, agotamiento de recursos no renovables, destrucción, alteración y fragmentación de hábitats naturales (algunos de ellos estratégicos), pérdida de la biodiversidad, pérdida de capa vegetal y cambio en las propiedades geobiofísicas y químicas del suelo (especialmente la minería a cielo abierto), drenaje ácido de mina, drenajes con alto contenido de sustancias tóxicas como cianuros o metales pesados generados durante la operación o después del cierre por lixiviación, deterioro del paisaje, daños en la salud de los trabajadores mineros por enfermedades profesionales y no profesionales (UE, 2010).

Asimismo, el impacto sanitario y ambiental es el inadecuado manejo de los residuos de dicho proceso (arenas cianuradas) los cuales son depositados al aire libre sin tratamiento previo cerca de las fuentes de agua generando emisiones tóxicas a la atmósfera, al suelo y el agua. La minería, es la industria que más tierra mueve en el planeta. Cada mina necesita movilizar gran cantidad de suelo y roca para realizar su explotación. En minas de superficie o tajos abiertos, existen maquinarias capaces de remover y transportar hasta 200 ton de material de una sola vez. En la minería subterránea, de igual manera se remueven grandes cantidades de material para luego ser transportados. Los desechos contienen grandes cantidades de metales pesados tóxicos y material ácido. Después de remover grandes cantidades de roca, la moderna minería usa compuestos altamente tóxicos como el cianuro y ácido sulfúrico para separar los metales en proceso de lixiviación. Consecuentemente, los relaves mineros contienen grandes cantidades de desechos como son los metales pesados, material ácido y compuestos químicos del proceso. El drenaje ácido, igualmente representa un problema actual en la explotación minera, pues se ha considerado que el drenaje ácido, es mucho más peligroso que el propio cianuro para los ecosistemas, ya que no solo transforma los cuerpos de aguas en no aptos, sino que provoca la muerte de toda biodiversidad acuática, así como hace biodisponible los contenidos de metales pesados presentes, haciendo que éstos sean altamente tóxicos para la salud humana (Deza, 2002).

2.4 EXPLOTACIÓN DE ORO EN EL PERÚ

El oro de placer se halla a menudo conjuntamente con gran cantidad de otros minerales pesados sobre todo magnetita, ilmenitas negras por lo que

estos placeres reciben el nombre de arenas negras (en inglés: “Black Sands”). El polvo fino de oro no se concentra por gravedad, es dispersado en un grado muy elevado por la corriente del agua y no se puede recuperar en la mayoría de los casos. En lo referente a su metalogenia, el oro aparece en muy diversos tipos de yacimientos pegmatítico-hidrotermal que derivan de focos magmáticos ácidos a intermedios. Los yacimientos primarios de oro se han formado a partir de rocas efusivas o profundas. Ambos tipos de yacimientos presenta diferencias fundamentales. En los yacimientos de origen plutónico, el oro va unido en la mayoría de los casos a cuarzo, pirita o mispiquel, así como a la perrotina y calcopirita. El material frecuente es además del cuarzo, ankerita, turmalina o feldespato. Los minerales sulfurosos que contiene oro constituyen con frecuencia solamente un pequeño porcentaje de la masa del filón. Si la relación es $Au/Ag = 1$, tan pronto predomina el oro como la plata. Corrientemente los filones alcanzan profundidades muy grandes con un contenido invariable en mineral y metal, pero a veces son tan pobres en la zona primaria que solo son explotables las zonas de cementación. Por el contrario, y bajo el aspecto mineralógico, los yacimientos de oro de origen volcánico son extraordinariamente complejos. El oro aparece a veces en forma de grandes drusas, otras finamente dividido en mezclas amorfas de todos los sulfuros y sulfosales posibles. Son frecuentes los minerales telurados de oro. La relación Au/Ag es de 1:50 hasta 1:200, constituyendo yacimientos de plata cuando la proporción de este metal es todavía más elevada (1:100 hasta 1:5000). Los depósitos de este grupo de yacimientos son cuarzo criptocristalino, calcita, rodocrosita. Otra característica es una profunda descomposición

hidrotermal de la roca de caja, más que nada en forma de propilitización. Este tipo de yacimiento va ligado sobre todo a las chimeneas eruptivas pero se halla también en sus inmediaciones. En la mayoría de los casos, el contenido en oro solo alcanza algunos centenares de metros de profundidades, siendo sustituido entonces por calcopirita, blenda o una zona estéril sin minerales metálicos (Greswell, 2009).

2.5 CIANURACIÓN

2.5.1 Usos, propiedades y toxicidad en la actividad minera aurífera

El término “cianuro” sirve para designar a una familia de compuestos químicos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple. Algunos autores han descrito al cianuro como un pseudo-halógeno (Chatwin, 1990). Sin embargo, esta analogía no es siempre adecuada, especialmente en términos de formación de complejos metálicos (Cotton & Wilkinson, 1972). La síntesis y desarrollo de reactivos para minería es una de las ramas que más avance ha mostrado en los últimos años. La creciente complejidad de los minerales ha promovido la unión de los talentos del químico y del metalúrgico en la búsqueda de alternativas que le permitan ser eficaces para la recuperación de los minerales. Pese a lo anterior, el cianuro permanece como un reactivo difícil de “sustituir”, pues el 90% del oro producido mundialmente es por lixiviación con cianuro (Akcil & Mudder, 2003), es así que las agencias gubernamentales encargadas del medio ambiente, trabajan estrechamente a fin de que el impacto de este anión monovalente (CN^-) sea mínimo.

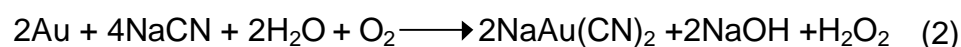
El cianuro se puede presentar en dos formas, dependiendo del pH del medio en el que se encuentre. Con pH alcalino predomina la forma soluble del cianuro, mientras que, con un pH neutro y ácido en el medio, predomina la forma gaseosa, el ácido cianhídrico (Blanco y Rendueles, 2001).

Las tres clasificaciones del cianuro que se estudian, están definidas por un método de análisis químico y son los que se requieren con mayor frecuencia en los monitoreos: Cianuro total, Cianuro dissociable en ácido débil (WAD) y Cianuro libre.

Las reacciones químicas que ocurren en el proceso de cianuración durante la recuperación del oro y/o plata se representan mediante la ecuación de Elsner en su Journal Prakchen (1946), quien fue el primero que propuso la reacción química de disolución del oro por cianuros alcalinos (Citado por Azañero, 2001, p.1).



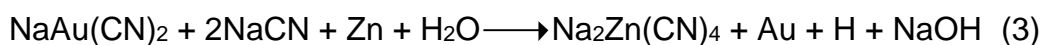
Considerando la importancia del oxígeno para la disolución del oro Bodlaender propuso la siguiente reacción:



(proceso de lixiviación)

El principio de la precipitación de metales preciosos contenido en soluciones de CN^- empleando polvo de zinc, está basado en el hecho de que el oro y la plata son electronegativos respecto al zinc, ocurriendo un reemplazo electroquímico del oro y la plata por el zinc, seguido por el

desplazamiento del hidrógeno del agua por el sodio según la siguiente reacción:



(proceso de precipitación)

Ambientalmente, el cianuro es encontrado en forma natural en aire y agua y dada su toxicidad al ser humano es un contaminante de prioridad mundial. En aire, el cianuro se presenta principalmente como gas (HCN) en concentraciones que oscilan de 0.15 a 0.17 ppb (Cacace *et al.*, 2007).

El ácido cianhídrico puro es un líquido claro con punto de ebullición de 25,7 °C y evapora fácilmente. Se mezcla con agua en cualquier proporción. Cianuros existen en forma sólida blanca y en soluciones. Por razones de seguridad contienen un exceso de álcali. La disociación en agua es completa. Si se añaden ácidos a sales cianúricas se forma HCN. El HCN que no es polar y además evapora fácilmente y las sales cianúricas que son polares, presentan diferentes propiedades fisicoquímicas y por eso en la velocidad de causar efecto, sea su entrada por ingestión, inhalación o absorción por la piel. No obstante, las propiedades toxicológicas de HCN y de las sales cianúricas no son diferentes después de haber entrado en el cuerpo. Por eso la toxicología de HCN y de las sales cianúricas se deben discutir juntas. Todas las consideraciones respecto al mecanismo de acción y de la terapia se refieren a todos los productos que contengan cianuros y liberen cianuro fácilmente o se comporten igual. La velocidad de acción de envenenamiento con cianuros en el cuerpo humano o animales depende intensamente de la forma de entrada. La más rápida es por inhalación de

gas de HCN. Esta ruta de envenenamiento es observada más frecuente en envenenamientos industriales. Los síntomas de envenenamiento pueden ocurrir en minutos o segundos (Holland & Kozlowski, 1986).

El cianuro es altamente tóxico, sin embargo, puede ser sometido a una degradación química, natural o biológica para disminuir su poder contaminante (Wotruba, Hruschka, Hentschel, & Priestel, 1998). Experimentos con animales han demostrado, que existen posibilidades de que sales cianúricas sean absorbidas por la piel (Ballantyne, 1987). Sobre la piel intacta el NaCN seco no resulta en absorción de cantidades suficientes para producir señales sistémicas de toxicidad.

Según Dugard (1987), la cantidad y la velocidad de la absorción por la piel humana depende del área de la piel contaminada, el tiempo de contacto sobre ésta y el pH de la sal o de la solución cianúrica. A pH bajos resultan en una absorción rápida mientras que un pH alto en una absorción lenta.

Cuando el cianuro ha entrado en la circulación, es transportado en el plasma y en los glóbulos rojos, hasta que llega a las moléculas meta, sobre todo al sistema de citocromo c-oxidasa. La concentración del cianuro en los glóbulos rojos es diez veces más alta que en el plasma (Ballantyne, 1987).

En general, los cianuros en forma sólida y líquida son altamente tóxicos. Al contacto con ácidos producen ácido cianhídrico en forma de gas (HCN) el cual es altamente tóxico y combinado con aire puede volverse explosivo y/o inflamable. La intoxicación por cianuro, sólido o líquido o por ácido cianhídrico, puede lograrse a través de diferentes vías: ingestión, inhalación y absorción por la piel y los ojos. Los cianuros pueden causar severa

irritación en los ojos, la piel y las mucosas y pueden ocasionar quemaduras cáusticas debido a sus características alcalinas. Los cianuros pueden ser utilizados y aplicados de un modo seguro si se siguen los procedimientos de seguridad y las recomendaciones para su manejo, abajo indicados. En caso de intoxicación y/o de alguna emergencia, los primeros auxilios deberán ser aplicados inmediatamente. Los síntomas de intoxicación por cianuros son frecuentemente de una naturaleza no específica, especialmente en las fases iniciales puede provocar irritación de la garganta, palpitations del corazón, salivación, dolor de cabeza, náuseas, respiración superficial, mareo (vértigo), somnolencia, debilidad de brazos y piernas. En una fase más seria de intoxicación, la víctima puede mostrar los siguientes síntomas adicionales: colapso, paro respiratorio, desmayo y convulsiones (MSDS, 2008).

2.5.2 Compuestos relacionados con el cianuro

Uno de los métodos actualmente más utilizados para la extracción de oro y plata es el de cianuración (Navarro, Vargas, Álvarez, y Alguacil, 2005), que consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro. A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso del cianuro (Smith & Mudder, 1991) y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes (Yáñez, Vargas, García, y Pedraza, 2005), actualmente, se sigue utilizando ampliamente debido a su bajo costo y a su simplicidad (Navarro *et al.*, 2005; Yáñez *et al.*, 2005).

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 establecen las normas ambientales y verifican su cumplimiento (Smith & Mudder, 1991).

Como resultado del proceso de cianuración, la degradación natural de los efluentes en el proceso o del tratamiento químico de éstos se forman diversos compuestos solubles relacionados con el cianuro entre los que figuran, además del cianuro libre y de 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:

- a) **El cianuro libre** (CNI). Comprende el ácido cianhídrico (HCN) y el ión cianuro (CN^-) presentes en la solución.
- b) **Los complejos metálicos de cianuro**. Son todos aquellos compuestos metal-cianuro solubles que, según su estabilidad, se clasifican en fuertes o estables (hierro, oro, cobalto, etc.) y débiles (cobre, zinc).
- c) **El cianuro total** (TCN). 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.

d) **El tiocianato** (SCN^-). La presencia del tiocianato en las soluciones de cianuración se debe a la reacción del cianuro con átomos de azufre inestable durante la aireación previa o durante la lixiviación. El tiocianato es química y biológicamente degradable, siendo los subproductos el ión 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, actualmente, no está restringido por las normas ambientales, pero 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.

e) **El amoníaco** (NH_3). La presencia de amoníaco en efluentes mineros se debe, principalmente, al hidrólisis del cianato. Durante el proceso de cianuración se genera cianato, aunque la mayor parte viene de la oxidación del cianuro. El cianato se hidroliza, generalmente en cierto grado, en las presas de solución residual, sin embargo, persiste a menudo en concentraciones suficientes para causar mortalidad en los peces. El amoníaco libre forma complejos solubles con muchos metales pesados (cobre, níquel, plata, zinc), por consiguiente, su presencia en los efluentes puede inhibir la precipitación de estos metales a valores básicos de pH por encima de 9, que es el intervalo de precipitación de los iones metálicos.

2.5.3 Interferencias en el análisis del 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. Según Clesceri, Greenberg, & Trussell (1989), estudios remotos reportan las principales sustancias que causan interferencia en el análisis de cianuro, entre las que destacan:

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

b) **Agentes oxidantes.** Los agentes oxidantes (Cl^- , O_2 , O_3 , H_2O_2) son una interferencia negativa en el análisis, porque pueden oxidar o continuar la oxidación del cianuro entre la toma de muestra y el análisis. Se puede detectar la presencia de oxidantes con papel indicador de yoduro de potasio-almidón humedecido con una solución tampón de acetato, $\text{pH} = 4$: si el papel se torna azul, existen oxidantes en la solución. Para eliminar la interferencia se puede adicionar un agente reductor, como el ácido ascórbico (un exceso que no pase de 30 mg.L^{-1}) o bien $0,1 \text{ g}$ de arsenito de sodio ($\text{NaAsO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, hasta que el papel no cambie de color). También, puede utilizarse tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cuidando de no tener un exceso de más de 0.1 g.L^{-1}). Se prefiere el uso de arsenito de sodio porque no afecta los análisis posteriores.

c) **Sulfuros.** Los sulfuros son una interferencia habitual en los efluentes mineros con un pH elevado y un contenido deficiente de oxígeno. El sulfuro puede ser destilado junto con el ácido cianhídrico, colorear la solución y

alterar el resultado. También, puede reaccionar con el cianuro para formar tiocianato, especialmente a valores elevados de pH, y disminuir la cantidad de cianuro medida. El sulfuro destilará con el cianuro y afectará también la lectura del electrodo específico. Se puede verificar la presencia de sulfuros colocando una gota de la muestra en papel de acetato de plomo previamente humedecido con solución buffer, pH = 4. Si el papel se oscurece, indica la presencia de sulfuros. Para evitar esta interferencia se añade una sal de plomo (acetato de plomo, por ejemplo) para precipitar los sulfuros. Si la cantidad de sulfuros es grande, es mejor adicionar carbonato de plomo ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$) para evitar que disminuya considerablemente el pH de la solución. Hay que adicionar la sal poco a poco hasta que la solución no se torne oscura, debido al precipitado de plomo que se forma.

d) **Tiocianato.** El tiocianato puede transformarse en cianuro bajo las condiciones ácidas de la destilación y aumentar la cantidad original de cianuro (Córdova, Moreno, Zugazagoitia, López, y Sánchez, 2015). El mecanismo de transformación no está claro y no se puede controlar ni predecir la cantidad de tiocianato que se descompone. Para evitar la interferencia del tiocianato se utiliza en la destilación el ácido clorhídrico en vez del cloruro de magnesio. Si la concentración de tiocianato en la solución es muy elevada, la interferencia puede disminuirse añadiendo ácido sulfúrico y cloruro de magnesio.

e) **Nitritos.** Los nitritos pueden formar ácido cianhídrico con los compuestos orgánicos durante la destilación. Para evitar la interferencia de los nitritos, se adiciona ácido sulfámico antes de la destilación (2g a la muestra, antes de la destilación).

f) **Carbonatos.** Una concentración elevada de carbonato en la solución puede provocar la formación excesiva de gas durante la destilación. El CO_2 formado reduciría la concentración de NaOH en la solución de absorción dificultando la absorción del cianuro destilado. Se puede verificar la presencia de carbonatos por medio de un análisis de alcalinidad.

g) **Tiosulfatos, sulfatos y otros compuestos de azufre:** Estos compuestos de azufre pueden reaccionar con el cianuro y formar tiocianato disminuyendo la cantidad de cianuro medida. Durante la destilación, estos productos desprenden SO_2 , lo que afecta el color final de la solución y complica el análisis por colorimetría. Para minimizar la interferencia de los compuestos de azufre, se destila una cantidad mínima de la solución y se precipitan los sulfuros adicionando una sal de plomo (Ingersoll, Harris, & Bomberger, 1981).

h) **Metales.** La presencia de metales tales como el hierro, el cobalto y el mercurio puede disminuir la cantidad de cianuro presente en la muestra a causa de la formación de complejos muy estables que no pueden ser detectados por las técnicas de análisis habituales.

2.5.4 Técnicas de análisis químico

La elección de una técnica de análisis químico depende de varios factores: el tipo de cianuro que se quiere analizar, la concentración de cianuro, la precisión requerida, la claridad de la solución y, principalmente, la presencia de sustancias que pueden interferir con el método de análisis.

Es importante entonces, subrayar la dificultad del análisis de cianuro y la posibilidad de una falta de concordancia entre las diferentes técnicas. Las

técnicas de análisis químico de compuestos de cianuro más empleadas en los procesos de cianuración son la titulación (volumetría) y el electrodo específico para analizar el cianuro libre y la destilación para el cianuro total. Existen otros métodos que no serán presentados aquí por ser menos empleados (colorimetría para cianuro libre, destilación para cianuro disociable por un ácido débil, colorimetría para el tiocianato y el electrodo específico de amoniaco para el cianato). Se presentan, a continuación, las características principales de estas técnicas que se encuentran descritas a continuación:

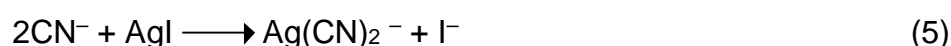
a) **Cianuro libre por volumetría.** Standard Methods 4500-CN-D (Clesceri et al., 1989); ASTM D-2036-91 (ASTM, 1991). Se utiliza este método para concentraciones de cianuro mayores de 5 mg.L^{-1} (ppm) y en soluciones claras; el método es rápido y fácil. La técnica se basa en la reacción del nitrato de plata con el ión cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ según la reacción:



Cuando no queda más cianuro en solución, el exceso de plata precipita como AgCN o reacciona con el indicador (generalmente KI) para formar AgI . En ambos casos, el punto final de la titulación lo proporciona la aparición de una turbidez permanente, blanca o amarillo opalescente. En ausencia de un indicador y habiendo metales en solución, el método cuantifica el cianuro libre, los cianuros de zinc y una parte ($< 10\%$) de los cianuros de cobre. Para evitar la sobreestimación del cianuro libre contenido en soluciones de cianuración con cobre, es necesario adicionar

como indicador un mililitro de KI al 5%. Además del uso de otros indicadores (rodanina), es posible detectar el punto final de la titulación por medio de un electrodo específico para Ag^+/S^- , el cual registrará, por medio de un potenciómetro, la lectura en mV de la solución. En el momento en que el cianuro libre se agota, se presenta un cambio brusco en la pendiente de la curva mV contra tiempo, el cual nos indica el punto final de la titulación (Riseman, 1975). Como en todas las técnicas de volumetría, se recomienda realizar la titulación tres veces y sacar un promedio del resultado. En la titulación de soluciones en las que además de oro y plata existe una gran diversidad de iones, se recomienda el uso del indicador yoduro de potasio.

b) **Cianuro libre por electrodo de cianuro.** Standard Methods 4500-CN-F; ASTM D-2036-91. Se utiliza este método para concentraciones bajas de cianuro. La técnica permite medir de manera muy precisa cantidades mínimas de cianuro (el rango de trabajo es de $0,05$ a 10 mg.L^{-1}) tanto en soluciones claras como en pulpas o soluciones con color. El electrodo para medir cianuro tiene una membrana de sulfuro de plata y yoduro de plata que reacciona con el cianuro de la solución y libera una cantidad proporcional de ión yoduro, según la siguiente reacción (Riseman, 1972):



El yoduro liberado es detectado por el electrodo. Es necesario realizar una curva de calibración de concentración de soluciones estándar contra voltaje del potenciómetro al que está conectado el electrodo específico y, por interpolación, encontrar la concentración correspondiente a la medida de voltaje que presenta una muestra problema. El electrodo detecta todo el

cianuro libre y todos los complejos de cianuro que poseen una constante de estabilidad menor que la del cianuro de plata (cianuros de zinc y de cadmio).

Algunos de los iones metálicos que forman complejos con el cianuro también forman hidróxidos en solución. En una solución 0,1M de hidróxido, se tienden a formar los hidróxidos de zinc y de cadmio antes que los cianuros de estos metales (Riseman, 1972).

La dureza del agua no afecta el resultado del análisis, puesto que los iones calcio y magnesio no forman complejos con el cianuro. Los cloruros, nitratos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, sodio, potasio y amoníaco, a los niveles a los que normalmente se encuentran en aguas residuales, no interfieren en la cuantificación de cianuro por electrodo específico. Los complejos de hierro no se detectan con el electrodo a menos que se hayan sometido a destilación ácida. El cobre y níquel formarán complejos de cianuro aún en soluciones muy básicas, disminuyendo la cantidad de cianuro detectado por el electrodo. Estas soluciones deben pretratarse con EDTA a pH = 4, temperatura de 50 °C durante 5 min a fin de liberar el cianuro. Después, es necesario añadir nuevamente una base para conservar el cianuro en su forma iónica.

Este método tiene el inconveniente de que su resultado es afectado por la presencia de ciertos iones (S_2 , Cl^- , Hg^+ , F^- y Br^-). La presencia de oxidantes no afecta su funcionamiento. Es muy importante tener el mismo valor de pH tanto en las soluciones estándar que se usaron para construir la curva de calibración como en las soluciones a identificar. También es importante

que la temperatura sea la misma, tanto en los estándares como en las muestras problema (menor de 80°C).

En este tipo de análisis, las soluciones estándar preparadas con agua destilada pueden afectar el resultado en los casos en que la muestra problema tenga una matriz muy diferente al agua destilada. En la medida de lo posible conviene tratar de reproducir en los estándares la matriz de la solución. En otros casos, el electrodo puede contaminarse con recubrimientos que se forman en la membrana por lo que se recomienda siempre verificar la superficie del electrodo y limpiarla cuando sea necesario.

c) **Cianuro total por destilación.** Standard Methods 4500-CN-C (Clesceri, 1989); ASTM D 2036-91 (ASTM, 1991). Este método cuantifica el cianuro libre, los cianuros simples y la mayoría de los complejos metálicos de cianuro (excepto los de oro, platino y cobalto). Existen numerosas versiones de la técnica de destilación, con diferentes reactivos según los complejos de cianuro que se quieran disociar. La variante más utilizada de este método para el análisis de cianuro total es una destilación ácida a reflujo que utiliza cloruro de magnesio como catalizador para descomponer los complejos metálicos; sin embargo, algunos complejos muy estables como los de oro, cobalto, platino y paladio no serán disociados completamente (Bark & Higson, 1963).

La destilación ácida genera ácido cianhídrico, que es arrastrado y absorbido en una solución alcalina, en la cual se cuantifica el cianuro libre por alguno de los métodos indicados anteriormente (volumetría o electrodo

específico). El límite de detección es de 0.005 mg.L^{-1} . El inconveniente principal de este método es la interferencia de ciertos elementos presentes en la solución (principalmente el tiocianato, las especies de azufre, los agentes oxidantes y los nitritos).

Se ha demostrado en diferentes estudios, que el método de cianuro total por destilación con ácido sulfúrico cuantifica mayor cianuro de lo esperado cuando se tiene la presencia de tiocianato en la muestra. La magnitud del error aumenta con la concentración de tiocianato (Smith & Mudder, 1991).

Se recomienda sustituir el ácido sulfúrico por ácido fosfórico para disminuir este error. Existe un método de destilación propuesto por Ingersoll *et al.*, (1981), en el cual se evita la interferencia del tiocianato por medio de agentes secuestrantes. El método consiste en llevar a cabo una destilación a reflujo por media hora a $\text{pH} = 4.5$ en presencia de ácido 4,5 dihidroximbenzedisulfónico (o tetraetilenpentaamina) y en presencia de iones plomo (II), los cuales neutralizan la interferencia causada por la presencia de sulfuros. Es muy importante la relación que guarda la concentración de cianuro con la de los metales. Por ejemplo, si en la solución la concentración inicial de cianuro aumenta de 10 a 25 mg.L^{-1} manteniéndose los metales constantes (1 mg.L^{-1} plata y 2 mg.L^{-1} cobre), la recuperación de cianuro por destilación utilizando ácido sulfúrico es del 99%.

2.6 SEGURIDAD AMBIENTAL MEDIANTE APLICACIÓN CON MODELOS BIOLÓGICOS DE EXPERIMENTACIÓN EVALUACIÓN DE RIESGO

A lo largo de la historia, las actividades antropogénicas han generado una gran variedad de contaminantes, los cuales han ocasionado el deterioro de

los distintos compartimentos ambientales incluyendo el agua, aire y suelo, así como la biota asociada y por ende de los ecosistemas. Estos efectos dependen no solo de la concentración en la que se encuentren las sustancias, además de su persistencia y biodisponibilidad, pudiendo ocasionar efectos no letales hasta la propia muerte de poblaciones enteras. La investigación formal de los efectos adversos de los contaminantes sobre los organismos se inicia en la década de los años 1930, a través del desarrollo de estudios para determinar la relación causa-efecto entre la presencia de contaminantes químicos en el agua y sus efectos biológicos en poblaciones de peces. Estos estudios se enfocaron en su mayoría a confirmar si un contaminante, del que se tenía sospecha era el agente causante de un daño que ya había ocurrido y se basaron en pruebas de mortalidad de los organismos conocidas como pruebas de toxicidad aguda.

En 1977, un grupo de científicos interesados en formalizar las pruebas de toxicidad con organismos vivos se reunió, asistiendo no solamente académicos, sino también representantes gubernamentales, los cuales discutieron las características que deberían tener estas pruebas y las categorizaron en orden de importancia de acuerdo a los siguientes aspectos:

- a) Ser capaces de generar resultados ecológicamente significativos.
- b) Ser capaces de generar información defendible desde el punto de vista científico y legal.
- c) Estar basadas en métodos disponibles rutinariamente y ser de amplia aplicación.

- d) Ser predictivas de efectos ecológicos.
- e) Ser aplicables a una amplia variedad de compuestos.
- f) Ser simples y costo-efectivos.

Según Henry (2006), de las pruebas analizadas por este grupo de científicos, las evaluaciones de toxicidad aguda recibieron las calificaciones más altas, ya que cumplen con todas o casi todas las características descritas anteriormente. No obstante, cabe señalar que este tipo de evaluaciones pueden tener algunas limitantes, ya que el hecho de que demuestren que un contaminante ocasiona la mortalidad del 50% de una especie, no necesariamente significa que pueda presentarse un daño ecológico.

Asimismo, estas pruebas no pueden detectar fácilmente los efectos de compuestos que no sean letales pero que retarden el desarrollo (crecimiento o reproducción) de las especies, o de compuestos que produzcan daños a nivel poblacional, lo cual puede tener un impacto ecológico considerable (Moriarty, 1988). Sin embargo, es importante enfatizar que, las pruebas de toxicidad aguda son de gran utilidad porque permiten la construcción de bases de datos para la comparación de la sensibilidad de las especies a los contaminantes o de la toxicidad de un grupo de compuestos en una especie en particular, de una manera rápida y económica.

Actualmente, los resultados de las pruebas de laboratorio son aceptados como estimaciones conservadoras de los efectos potenciales de las sustancias en el medio ambiente y se reconoce su utilidad para los

programas de monitoreo ambiental, así como para la regulación de sustancias, ya que son herramientas baratas que permiten identificar y evaluar los efectos potenciales de los contaminantes generados sobre componentes biológicos, con lo que se puede priorizar muestras o áreas que requieren estudios más exhaustivos y caros. Asimismo, las pruebas biológicas pueden ser utilizadas para evaluar la biodisponibilidad de contaminantes, inclusive en muestras con mezclas complejas, mediante una gran diversidad de respuestas a distintos niveles de organización biológica, que van desde alteraciones bioquímicas y moleculares, hasta disfunción endocrina, modificaciones conductuales y fisiológicas (efectos sobre crecimiento, reproducción) y de los parámetros poblacionales (Ramírez y Mendoza, 2008).

Desde el punto de vista regulatorio las pruebas biológicas pueden utilizarse para establecer criterios de calidad ambiental, controlar descargas de aguas residuales municipales e industriales, regular el uso y producción de sustancias químicas; y enjuiciar como defender actividades relacionadas con los contaminantes en casos de litigio ambiental. Es importante mencionar que las industrias pueden incorporar las pruebas biológicas a su proceso de toma de decisiones con respecto al desarrollo, manufactura y comercialización de sus productos (Rand & Petrocelli, 1985).

Por otra parte, alrededor del mundo se han desarrollado ejercicios en los que se ha buscado estandarizar pruebas de toxicidad (APHA, 1981; ASTM, 1980a y 1980b), así como seleccionar grupos de éstas con distintas especies para integrar lo que se conoce como “baterías de pruebas”, las cuales tienen como objetivo tratar de identificar los efectos de los

contaminantes y de nuevas sustancias sobre un grupo de organismos que representen distintos grupos taxonómicos de importancia ecológica y cuyas sensibilidades sean complementarias. De esta forma se hace posible detectar un efecto en el caso de muestras en las que se desconoce el origen de su toxicidad.

Adicionalmente se ha buscado, demostrar su efectividad y reproducibilidad a través de ejercicios de intercalibración y estandarización-armonización. En particular para Latinoamérica y en el caso de ambientes de agua dulce, cabe destacar el esfuerzo que el Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo de Canadá realizó en 1996, en el cual expertos de ocho países (Argentina, Canadá, Chile, Colombia, Costa Rica, India, México y Ucrania) llevaron a cabo un programa de intercalibración, con la finalidad de validar una batería de ensayos a través de muestras ciegas y su posterior aplicación en muestras ambientales. Como resultado de esta experiencia se publicó el libro *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones* (Castillo, 2004).

Las pruebas de toxicidad aportan una conexión esencial entre la química ambiental (la presencia de sustancias donde no deben estar o en concentraciones mayores a las basales, medidas a través de análisis químicos) y la ecotoxicología (la presencia de sustancias que causan efectos biológicos adversos, medidos en organismos individuales a través de pruebas de toxicidad y en poblaciones a través de análisis de estructura o función de las comunidades). La mayoría de las pruebas de toxicidad se basan todavía en especies de ambientes templados, que fueron

desarrolladas originalmente para su aplicación en Norteamérica. No obstante, ha existido una evolución notoria de este cambio. Sin embargo, ahora se desarrollan nuevas pruebas más apropiadas para cada país, existiendo diferencias innegables en la sensibilidad de las especies a los contaminantes en las diferentes áreas geográficas del mundo (Chapman, Mcdonald, Kickham, & Mckinnon, 2006). Por lo tanto, esta evolución hacia pruebas de toxicidad específicas para un país o región geográfica es importante sobre todo para proveer la información más apropiada en la toma de decisiones ambientales.

2.7 MARCO CONCEPTUAL

- a) **Cianato**. Especie química (OCN^\ominus), derivada de la oxidación química o natural del cianuro (Código, 2012).
- b) **Cianidación**. Proceso de extracción de oro del mineral mediante el uso de cianuro (Código, 2012).
- c) **Cianuro libre**. El ión de cianuro no complejo (CN^-) y cianuro de hidrógeno (HCN) gaseoso o acuoso (Código, 2012).
- d) **Cianuro total**. Medida de concentración de cianuro que incluye todo el cianuro libre, todos los complejos de cianuro WAD (Weak Acid Dissociable) y todos los cianuros metálicos fuertes, como el ferrocianuro $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, el ferricianuro $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ y segmentos de hexaciano-cobaltato $\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$ y los del oro y platino. Sólo los compuestos relacionados o derivados cianato (CNO^-) y tiocianato (SCN^-) se excluyen de la definición de cianuro total (HCN) (Código, 2012).

e) **Cianuro disociable en ácido débil o cianuro WAD** (Weake Acid disociable). Especies de cianuro liberadas con un pH moderado (pH 4.5) como HCN y CN^- acuosos (Código, 2012).

f) **Cianuro**. Desde el punto de vista técnico, un anión con carga singular que consta de un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno unidos con un enlace triple. CN^- . El término "cianuro" se utiliza para referirse genéricamente al ión de cianuro, al cianuro de hidrógeno, así como a las sales y compuestos de cianuro con una serie de metales en sólidos y soluciones (Código, 2012).

g) **Clasificación de pasivos**. Pueden ser configurados o imprevistos (contingentes). Los pasivos configurados se conciben como "la obligación de asumir un costo en virtud de una decisión de autoridad ambiental, judicial o transacción (conciliación), o voluntariamente existente al momento de la situación jurídica dada o el negocio jurídico respectivo. El pasivo contingente se define como: el costo probable de asumir un daño ambiental, una sanción o una obligación ambiental existente con anterioridad al negocio jurídico o a la situación jurídica existente o que pueda surgir posteriormente como consecuencia de la acumulación o concurrencia de hechos generadores de daño. La deuda configura la responsabilidad que se adquiere frente al pasivo y expresa lo que habría que pagar, compensar, mitigar, restaurar, reparar o prevenir daños futuros (PIRS, 2009).

h) **Desarrollo sostenible**. Aquel que responde a la necesidad de los presentes sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para

satisfacer sus propias necesidades. Lo anterior implica que: (1) La sostenibilidad es un medio para un fin: la satisfacción de las necesidades de las generaciones futuras; (2) Que debe mantenerse esa capacidad en el futuro y (3) Que se incluyen las necesidades de todos los presentes, no solo de algunos y por tanto, el fin no se reduce a satisfacer las necesidades físicas sino, también las sociales. Por otro lado, si se hace uso de los significados simples de la palabra sostenibilidad como prolongar, alargar, extender, evitar que se caiga o se hunda, en el caso de la minería lo que debe ser prolongado, alargado o extendido no es el recurso minero en sí, sino los efectos y beneficios de la actividad minera (Rosner, Tandon, & Konstandopoulos, 1994).

i) **Evaluación de biotoxicidad.** La exposición de organismos vivos a un efluente o medios ambientales para determinar su toxicidad (Código, 2012).

j) **Gestión.** (1). Acción o trámite que hay que llevar a cabo para conseguir o resolver una cosa. (2). Conjunto de operaciones que se realizan para dirigir y administrar un negocio o una empresa. Diccionario de la Lengua Española (2007).

k) **Integridad ecológica.** Se refiere a la necesidad de salvaguardar la capacidad de auto organización de los ecosistemas (Mackey, 2004).

l) **Lixiviación en pilas o en botadero.** Proceso utilizado para la recuperación de oro del mineral (generalmente mineral de baja ley), en que el mineral chancado (lixiviación en pilas) o no chancado (lixiviación en botadero) se coloca en un lecho impermeable levemente inclinado y se lixivia de manera uniforme mediante la percolación de una solución de

cianuro que, gracias a la gravedad, escurre por el mineral hacia un estanque u otro sistema de recolección (Código, 2012).

m) **Mina de oro/minería del oro/operación de la minería del oro.**

Instalación o actividad que usa cianuro para lixiviar oro del mineral, que incluye una instalación o actividad en la cual se usa el cianuro como reagente de flotación para separar el material aurífero de otros materiales que contienen metales, siempre y cuando la flotación se ubique en un mismo sitio donde el cianuro se usa también para lixiviar oro del mineral (Código, 2012).

n) **Pasivo ambiental.** Está inserto en el marco de la recuperación ambiental, asociada con la obligación de incurrir en un gasto o pago a cargo de una persona natural o jurídica, como consecuencia de la responsabilidad derivada de la obligación sea esta de prevención o de protección que se tenga sobre un área determinada a raíz de una obligación contractual señalada por una autoridad ambiental, derivada de una decisión judicial o a causa de una responsabilidad civil (Mesa, 2011).

o) **Presión.** Ya sea de origen natural o antrópica, genera impactos sobre los ecosistemas sus bienes y servicios y, dependiendo de su magnitud, puede alterar o dañar los ecosistemas, cambiando su estado. El estado de los ecosistemas para esta propuesta puede clasificarse en las siguientes categorías: Sostenible o resiliente, alterado, deteriorado, dañado, y en riesgo potencial de daño, esto aplica también para los bienes y servicios. Desde el punto de vista del riesgo se han de medir la amenaza intrínseca y la vulnerabilidad (Vega, 2011).

p) **Principio de incorporación de la dimensión ambiental en la toma de decisiones.** Indica que el proceso y la planificación del desarrollo deben partir de las consideraciones ambientales como límites a ese desarrollo y proceso productivo, teniendo en cuenta las características naturales y ecosistémicas propias de cada territorio (Mesa, 2011).

q) **Procesamiento hidrometalúrgico (lixiviación).** Proceso mediante el cual algunos minerales (óxidos de cobre, minerales de oro y plata libres) son acondicionados en pilas denominadas PADS de lixiviación (montículos de mineral) en donde son rociados con una determinada solución (cobre: ácido sulfúrico; oro: cianuro de sodio), la cual disuelve los contenidos metálicos valiosos, formando una solución enriquecida con contenidos metálicos disueltos denominada solución “pregnant”, la cual es recuperada en pozas para su tratamiento posterior. Esta solución se purifica posteriormente y se somete a algunos procesos físico-químicos, mediante los cuales se recupera el o los metales. Para el oro/plata se utiliza el cianuro de sodio que forma una solución enriquecida, a la que se añade polvo de zinc para la precipitación de oro y plata y la conformación de las barras de oro sin refinar que también contienen la plata, conocidas en el lenguaje de la minería como dore.

r) **Relaves.** Deshecho mineral sólido de tamaño entre arena y limo provenientes del proceso de concentración que son producidos, transportados o depositados en forma de lodo (GMEM, 2008).

s) **Efluentes.** Líquidos mineros que tienen su origen en la manipulación de los productos mineros con agua o soluciones químicas.

- t) **Residual.** relativo a lo que se desecha, pudiendo ser tóxico.
- u) **Sostenibilidad ambiental.** Mantenimiento de los servicios de los ecosistemas en un nivel de calidad adecuado, lo cual implica centrarse en los sistemas que prestan estos servicios; es decir, en los ecosistemas globales que soportan los sistemas de la vida puesto que el suministro de los servicios necesarios solo es posible si los ecosistemas mundiales se encuentran en un estado saludable. Estos bienes y servicios pueden ser llamados la infraestructura ambiental (OECD, 2001).
- v) **Sostenibilidad.** Basada en lo biofísico como mantener o mejorar la integridad de los sistemas de apoyo de la vida en la tierra manteniendo a la vez, tanto la diversidad biológica como la integridad biológica de la biosfera, lo cual significa la apropiación y el uso apropiado de los recursos aire, agua y (Moldan, Janousková, & Hák, 2012).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.1 Ámbito de estudio

El área de operaciones de la Concesión Minera Ana María 5 se encuentra ubicada en una zona seca de la sierra altiplánica con ausencia prácticamente de lluvias, abasteciéndose únicamente del Nevado de Cumuni como red pluvial, ubicado a menos de 200 metros de distancia, cuyas coordenadas son: 14°37'54"S 69°26'47"O / -14.631666666667, -69.446388888889 (altitud: 5100 m).

3.1.2 Población y muestra

De los efluentes (anexos 1 y 2) y relaves mineros (anexo 3) generados en la Concesión Minera Ana María 5 se tomaron, dos muestras en los periodos de estiaje y lluvia, estableciéndose tres réplicas de análisis para conocer analíticamente la concentración de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil (WAD). Posteriormente se estimó, la concentración letal media

por exposición a cianuro libre utilizando el modelo biológico de experimentación *Eisenia andrei* (lombriz de tierra). Finalmente se evaluó la predicción de riesgo ambiental por exposición a cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil (WAD) mediante el programa GECOTOXIC.

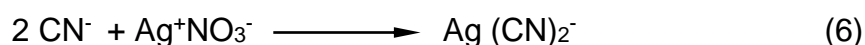
En la investigación, se aplicaron los métodos teóricos dialéctico-materialista y analítico-sintético, mientras que como métodos empíricos fueron tanto el de medición como experimentación, considerándose para la toma de muestra, la realización de un muestreo de tipo probabilístico aleatorio. La técnica cuantitativa aplicada fue de observación estructurada, así como de estadística paramétrica con medida de dispersión absoluta.

3.1.3 Descripción de las técnicas y procedimientos

3.1.3.1 Determinación de cianuro libre en efluentes. Método del nitrato de plata

a) Fundamento

El método de determinación de cianuro libre (CN^-) por valoración con AgNO_3 , se basó en la formación del ión complejo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ el cual es muy estable e incoloro.



Al acomplejarse todo el ión cianuro presente y existe un pequeño exceso de Ag^+ añadido, éste exceso fue detectado por el indicador 5-(4-dimetilaminobencilideno)-Rodanina, quien es sensible a la plata cambiando inmediatamente de color amarillo a color anaranjado.

Luego, a medida que se añadió nitrato de plata (gota a gota desde la bureta) se consumió el cianuro en disolución para formarse $\text{NaAg}(\text{CN})_2$. Cuando el cianuro se consumió, la plata formada con el nitrato, comenzó a reaccionar con las gotas de rodanina añadidas, formando un compuesto rosado.

b) Procedimiento

Al existir sulfuros en la muestra, se añadió 5 mL de la solución 0.5 M de nitrato de cadmio preparada previamente.

Luego se dejó sedimentar el precipitado amarillo de sulfuro de cadmio y filtró sin remover el precipitado hasta el final, a través de un filtro de papel de porosidad media. Se lavó el papel y el residuo con agua caliente dos veces.

Posteriormente, se añadió al filtrado 0.5 mL de la solución del indicador Rodanina. La valoración fue con la solución estándar de nitrato de plata hasta que el color amarillo cambie hasta anaranjado.

Para confirmar el cambio, se valoró paralelamente una solución en blanco que contuvo las mismas cantidades de agua e indicador que las utilizadas en la muestra.

c) Expresión de resultados

$$\text{NaCN}(\text{ppm}) = (a-b) / V \text{ alícuota} * 1000 \quad (8)$$

3.1.3.2 Determinación de cianuro disociable en ácido débil (WAD) en efluentes. Método del ácido pícrico

a) Fundamento

El método se fundamentó en el desarrollo de una coloración en la solución a analizar, mediante la acción del ácido pícrico en presencia de níquel, a través de un calentamiento de esta solución en baño de maría durante 30 minutos. Luego se dejó reposar hasta enfriamiento total.

Finalmente se cuantificó por espectrofotometría UV-visible a 520 nm de longitud de onda.

b) Procedimiento

En un matraz, se añadió 25 mL de la solución de ácido pícrico preparada. Luego se añadió un volumen de muestra adecuado (dependiendo de la concentración que se supone puede tener la solución a colorear).

Posteriormente, se añadió agua desionizada hasta enrasar a 50 mL y tapar las muestras. Una vez preparada las muestras, se calentó a baño de María (digestor). Después de transcurridos unos 30 minutos aproximadamente, se puso a enfriar y luego se enrasó con agua desionizada hasta 100 mL.

Finalmente, se midió las absorbancias de cada muestra y realizó el cálculo de las concentraciones de cianuro WAD presente en ellas.

La curva de calibración se obtiene a partir de tres patrones o puntos

(50, 100 y 200 ppm de cianuro WAD y un blanco). De este modo se obtiene una recta que relaciona concentraciones en ppm con las absorbancias.

Para el análisis de cianuros, las muestras fueron conservadas en matriz alcalina (NaOH) a pH > 12 para su traslado al laboratorio de referencia.

3.1.3.3 Determinación de cianuro libre y disociable en ácido débil (WAD) en relaves

a) Preparación de la muestra

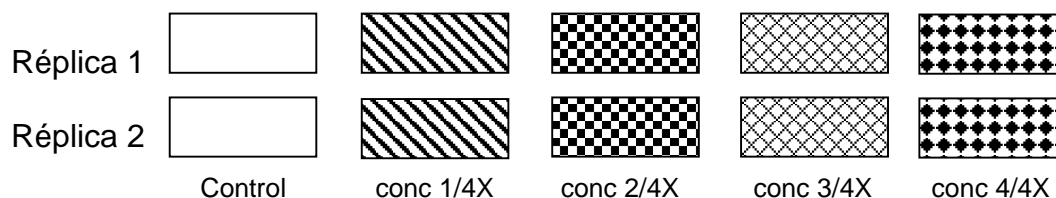
Una vez cribadas las muestras y tamizadas se pesaron 5g de relaves, añadiéndose 25 mL de agua desionizada. Luego se agitó a intervalos de 30 minutos durante 2 horas. Posteriormente se filtró, tomándose 15 o 20 mL del filtrado. Finalmente se siguió los procedimientos realizados para el efluente.

3.1.4 Determinación de la Concentración de Toxicidad Letal Media por exposición a Cianuro libre en Modelos Biológicos de experimentación

Para las baterías de ensayo se utilizó el biomodelo *Eisenia andrei*, donde se siguió lo recomendado por la guía 207 (OECD, 2004). Se establecieron cuatro réplicas para el tratamiento (figura 1), realizándose a través del Centro de Investigaciones Avanzadas y Formación Superior en Educación, Salud y Medio Ambiente "AMTAWI" (anexo 4).

FIGURA 1

ESQUEMA EN MODELOS BIOLÓGICOS PARA LA CURVA DOSIS-
RESPUESTA



Los datos de concentración/mortalidad se utilizaron para calcular la concentración letal media o CL_{50} , la cual se puede determinar por el método Probit o Trimmed-Spearman, según sea el caso.

Para ello, se utilizó el software proporcionado por la USEPA (1999), el cual describe lo siguiente:

$$p = (r/n) \times 100 \quad (9)$$

Donde:

n = Número de individuos

r = Número de organismos muertos o afectados

p = Porcentaje de efecto

La representación gráfica de p vs. d , o relación dosis-respuesta, genera una curva parabólica que muchas veces presenta dificultades en la construcción de un modelo lineal. Una forma de abordar este problema es transformando d a una escala logarítmica ($X = \log_{10}(d)$), lo cual mostrará una relación dosis-respuesta de forma S o sigmoidea normal. Posteriormente, mediante las tablas de Probit se transforma p (porcentaje

de efecto) a unidades probit (buscando en una tabla de distribución normal el valor de z correspondiente a una probabilidad acumulada igual a p y sumándole a continuación cinco unidades), se obtiene una distribución de puntos en un sistema bivariado de tipo lineal, los cuales se procesan según un análisis de regresión típico. Vale la pena enfatizar que el Probit es una transformación sobre la tasa de efecto (p) y la ecuación generada es de la forma:

$$y = a + bx \quad (10)$$

Donde:

y (expresado en unidades probit) = $z + 5$

z = variable normal estándar = z_0 tal que la $\text{Prob}(z \leq z_0) = p$

a y b son los estimadores de los parámetros de la recta de regresión.

Cuando

$p = 50\%$ entonces $y = 5$, por tanto: $X_5 = \log_{10} CL_{50} = 10^{X_5}$

3.1.5. Predicción del riesgo ecotoxicológico por exposición a cianuro libre y disociado con ácido débil (WAD)

Para la predicción del riesgo se utilizó el programa GECOTOXIC. El mismo, es un analizador multifuncional de riesgo ecotoxicológico para residuales ambientales con modificación en base a GECOTOX®, el cual está registrado por George Argota Pérez en el Centro Nacional de Derecho de Autor (CENDA) en la República de Cuba y cuyo código es 2027 – 2012. Este programa es operativo sobre la base de datos reales y no simulados,

donde la estimación de riesgo es a partir de la interacción matricial de números codificados arábigamente por intervalos de puntuación. GECOTOX (Argota & Ianncone, 2014), indica que la estimación del riesgo está sobre la base de la siguiente fórmula:

$$R = E_T + T_R \quad (11)$$

Donde:

E_T = característica de la entidad + seguridad de parámetros físico – químicos – toxicidad del residual.

T_R = tipo de tratamiento (primario, secundario, terciario, cuaternario o inadecuado).

3.1.6 Diseño de técnicas de recolección de información

Se tuvo en la investigación una base epistemológica como medición objetiva para demostrar la causalidad y generación de los de la investigación.

Para el análisis y comparación de las determinaciones analíticas se utilizó el programa estadístico *Statgraphis Plus 5.1* (Copyright 1994 – 2001). La comparación estuvo referida al test paramétrico: análisis de varianza (ANOVA).

Las diferencias fueron consideradas significativas con valor de $p \leq 0.05$.

Procedimiento de cálculo ANOVA

La valoración de las diferencias entre las medias de los distintos grupos se

basa en la descomposición de la variabilidad total del conjunto de datos en dos términos: variabilidad debida a las diferencias entre los grupos (variabilidad entre grupos), y variabilidad debida al azar del muestreo (variabilidad dentro de grupos).

1) Variabilidad total = Variabilidad entre grupos + Variabilidad dentro grupos. La variabilidad entre datos se puede estimar con la varianza (s^2) y con Suma de Cuadrados (SS), que es el cociente entre la varianza y los grados de libertad ($g-1$).

2) $SS_{total} = SS_{entre\ grupos} + SS_{dentro\ grupos}$. Las diferentes sumas de cuadrados se obtienen a partir de las siguientes fórmulas:

$$SS_{total} = \sum x^2 - (\sum x)^2 / N \quad (12)$$

$$SS_{entre\ grupos} = [(\sum x_1)^2 / n_1 + (\sum x_2)^2 / n_2 + \dots + (\sum x_k)^2 / n_k] - (\sum x)^2 / N \quad (13)$$

Donde:

k = número de grupos

n = número total de datos

n_1, n_2, n_k, \dots = número de datos en cada grupo

x = cada uno de los datos en cada grupo

El cálculo de la suma de cuadrados dentro de grupos es más

laborioso y por ello la obtenemos despejando de la ecuación:

3) $SS_{dentro\ grupos} = SS_{total} - SS_{entre\ grupos}$

Cálculo de los grados de libertad de las sumas de cuadrados:

$$4) \text{ g-l. } SS_{\text{total}} = N-1 \text{ gl. } SS_{\text{entre grupos}} = k-1$$

$$\text{g-l. } SS_{\text{dentro grupos}} = N-k$$

Conversión de las sumas de cuadrados (SS) en varianzas:

$$5) \text{ } S^2_{\text{entre grupos}} = SS_{\text{entre grupos}} / \text{g-l. entre grupos} = SS_{\text{entre grupos}} / k-1$$

$$6) \text{ } S^2_{\text{dentro grupos}} = SS_{\text{dentro grupos}} / \text{g-l. dentro grupos} = SS_{\text{dentro grupos}} / N-k$$

$N-k$

Cálculo del estadístico F:

$$F = S^2_{\text{entre grupos}} / S^2_{\text{dentro grupos}}$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CIANURO LIBRE Y DISOCIADO CON ÁCIDO DÉBIL (WAD) EN EFLUENTES Y RELAVES MINEROS

Según la Corporación Autónoma Regional de Cauca (CRC, 2007), señala que el desconocimiento de las técnicas de cianuración permite sin duda alguna, que exista no solo contaminación por este elemento sino además impactos negativos en ecosistemas locales como en zonas aledañas al área minera. De igual manera menciona que generalmente, toda consecuencia negativa obedece más a la aplicación incorrecta de la técnica que a la propia técnica utilizada.

La American Cyaniding Co.(CCA, 1981), indica que la variedad de los compuestos de cianuro es la principal causa de que se hayan desarrollado numerosos métodos de análisis. El término cianuro incluye todos los grupos (CN^-) en compuestos de cianuro que se puedan determinar como ión cianuro (CN^-). Señala de igual manera que los compuestos de cianuro en

que se puede obtener como ión (CN⁻) se clasifican en cianuros simples y complejos.

El cuadro 1, muestra las concentraciones determinadas de cianuro libre en efluentes para los periodos de estiaje y lluvia, donde las mismas mostraron que las concentraciones de cianuro libre superaron los valores recomendados tanto por la Ley No. 29338 que admite concentraciones 0.022 mg.L⁻¹ en zonas de preservación de fauna acuática y pesca recreativa o comercial, indicándose que los efluentes, están siendo descargados con concentraciones significativas que pudieran tener efectos e impactos ambientales.

CUADRO 1
CONCENTRACIÓN DE CIANURO LIBRE EN EFLUENTES Y
RELAVES POR PERÍODO (ppm).

Residuos	Período					
	Estiaje			Lluvia		
	réplica I	réplica II	réplica III	réplica I	réplica II	réplica III
Efluentes	0.15	0.16	0.15	0.16	0.14	0.14
Referencia	0.022					
Relaves	0.05	0.04	0.05	0.03	0.03	0.02

desviación estándar (para todos los datos): ± 0.001

Referencia: Estándares de Calidad de Agua (uso IV). Ley General de Recursos Hídricos: No. 29338.

Fuente: Elaboración propia

El cuadro 2, muestra el ANOVA, el cual descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de cada grupo.

CUADRO 2
ANÁLISIS DE LA VARIANZA.

Fuente	Sumas de cuad.	GI	Cuadrado Medio	Cociente-F	p-Valor
Entre grupos	0.5488	3	0.182933	4592.00	0.0000
Intra grupos	0.0065333 3	164	0.000039837 4		
Total (Corr.)	0.555333	167			

La razón de F, que en este caso es igual a 4592.00, es el cociente de la estimación entre grupos y la estimación dentro de los grupos. Puesto que p-valor del test F es inferior a 0.05, hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las concentraciones de cianuro libre de los efluentes y relaves para ambos periodos con un nivel de confianza del 95.0%.

El cuadro 3, aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar las medias que son significativamente diferentes unas de otras. Se muestra la diferencia estimada entre cada par de medias. Dentro de cada columna, los niveles que tienen letras forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencias estadísticamente significativas. La

alineación de las letras, indica la homogeneidad de los grupos, señalándolas diferencias estadísticamente significativas a un nivel de confianza 95.0%.

CUADRO 3
CONTRASTE MÚLTIPLE DE RANGO.

	Frec	Media	Grupos homogéneos
Relave estiaje	42	0.0266667	A
Relave lluvia	42	0.0466667	B
Efluente estiaje	42	0.146667	c
Efluente lluvia	42	0.153333	d

Las letras indican una diferencia significativa

Fuente: Elaboración propia

El método utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Con este método, hay un 5.0% de riesgo de considerar cada par de medias como significativamente diferentes cuando la diferencia real es igual al valor 0.

En el cuadro 4, puede mostrarse las concentraciones de cianuro disociable en efluentes por período y en el cuadro 5, muestra el resumen estadístico. De particular importancia en el resumen estadístico, lo concierne la asimetría estandarizada y la curtosis estandarizada han sido usadas para determinar si las muestras proceden de distribuciones normales.

CUADRO 4
CONCENTRACIÓN DE CIANURO DISOCIABLE EN EFLUENTES
POR PERÍODO (ppm).

Residuos	Período					
	Estiaje			Lluvia		
	réplica I	réplica II	réplica III	réplica I	réplica II	réplica III
Efluentes	0.21	0.21	0.20	0.21	0.22	0.20

Fuente: Elaboración propia.

Los valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican salidas significativas de normalidad que tendería a invalidar las pruebas que comparan las desviaciones normales. Ambos valores de asimetría estandarizada están dentro del rango esperado. Ambos valores de curtosis estandarizada están dentro del rango esperado.

CUADRO 5
RESUMEN ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DE
CIANURO DISOCIADO POR PERÍODOS.

	Cianuro disociado	
	Estiaje	Lluvia
Frecuencia	4	4
Media	0.206667	0.21
Varianza	0.0000266667	0.00008
Desviación típica	0.00516398	0.00894427
Mínimo	0.2	0.2
Máximo	0.21	0.22
Rango	0.01	0.02
Asimetría típica	-0.968246	0.0
Curtosis típica	-0.9375	-0.9375

Es importante mencionar que dentro de las tres clasificaciones del cianuro que se estudian, están definidas por un método de análisis químico y son los que se requieren con mayor frecuencia en los monitoreos: cianuro total, cianuro disociable en ácido débil (WAD) y cianuro libre, que fué la variable objetiva en esta investigación. El análisis de cianuro total, el cual valora complejos fuertes y WAD/CATC es un método que involucra la separación de cianuro de soluciones como HCN, adsorción del gas en una solución cáustica y su titulación con nitrato de plata (Wassink & Dreisinger, 1996).

Del Valle (2006), menciona que el consumo de cianuro debe estar cercano al estequiométrico, de tal forma que los remanentes de este en solución serían los de menor valor, reduciendo por ende los riesgos de impactos personales y ambientales lo cual debe ser correctamente regulado.

Deloya (2012), por su parte explica que verter los residuos líquidos industriales del cianuro en la naturaleza sin ningún tratamiento, sobrepasa la capacidad de autorrecuperación de los cuerpos receptores o del suelo sobre el cual se disponen, ya que alteran sus características y provocan una eminente contaminación y gran impacto ambiental al destruir ecosistemas y afectar la salud de poblaciones.

Analytical (2009), señala que la comunidad regulada confronta mucha confusión sobre qué es lo que los métodos analíticos para el cianuro cuantifican, pues pese a su aparente simplicidad y a que existe un sin número de métodos para su determinación (SM 4500 CN D, ASTM-D2036, EPA 335.3, KELADA 01, *etc.*), la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos: United States Environmental Protection

Clesceri *et al.*, (1989), aseveran que el cianuro es uno de los elementos a determinar que más interferencias presentan.

Los resultados obtenidos en esta investigación considerando las concentraciones de cianuro libre, comparativamente se encontraron por debajo a lo hallado por Ariel, Carolina, Jackeline, Javier, y Roseno, (2010), en una solución pobre de cianuro (433.33 ppm), provenientes de la extracción de oro de veta en la mina Nueva Esparta perteneciente al Departamento de Nariño, Colombia. Además, estos autores refirieron que el mejor tratamiento para la remoción de cianuro libre es con H_2O_2 en relación 2/1, porque se obtienen los más altos porcentajes de remoción, además de presentar ventajas técnico-analítica, económico y ambiental.

Deloya (2012), refirió que actualmente los desechos del cianuro siguen siendo tratados por métodos químicos muy eficientes y con buenos resultados, aunque son costosos y corrosivos, además de que generan desechos que a veces son más contaminantes que los iniciales. En su estudio reportó que aplicó para el tratamiento de desechos del cianuro, técnicas de biorremediación con empleo de consorcio de microorganismos liofilizados, los cuales presentaron viabilidad del 70 al 80%, con porcentajes de remoción del cianuro mayores al 95%, además de mencionar que puede conservarse activo tal consorcio por tiempos prolongados (años).

Nava *et al.*, (2007), menciona que debido a las diferentes técnicas químicas existentes para la determinación del cianuro, generalmente se obtienen una variabilidad en los valores por lo que recomienda tomar en cuenta varios factores entre los que destacan decantar la muestra en vez de filtrar,

considerar que a mayor dilución de muestra hay mayor imprecisión del análisis, mantener las muestras antes de analizar a pH = 12, a 4°C y protegidas de la luz solar, usar frascos de plásticos limpios, adicionar arsenito sódico si hay oxidantes presentes, adicionar carbonato o acetato de plomo si hay sulfuros presentes y realizar análisis de otras especies para hacer un balance que ayude en la interpretación de resultados (metales, cianato, tiocianato, amoniacado, etc.).

Actualmente muchos problemas ambientales asociados con el manejo de los relaves tanto en Norteamérica como Europa, donde los mismos están relacionados con la contaminación potencial del agua superficial y subterránea. Las nuevas tecnologías de tratamiento para la destrucción del cianuro se practican universalmente en operaciones de oro que descargan el agua de la planta a los arroyos receptores. Ha habido importantes avances en el desarrollo de recubrimientos de materiales sintéticos que buscan reducir la infiltración, aunque la transferencia de la tecnología de recubrimientos para rellenos de tierra y para los desechos peligrosos aún no satisface la totalidad de las características especiales que demandan los depósitos de relaves.

La descarga descontrolada de grandes cantidades de relaves (hasta 4,000 tons/día) directamente a los ríos es practicada en algunas operaciones, mientras que la descarga descontrolada a lagos o playas del mar también es frecuente. Sin embargo, en la mayoría de las minas se han construido presas de relaves en un intento de mantener a éstos fuera de los arroyos y ríos; dichas presas han tenido un éxito relativo. Esta práctica, presenta por sí sola un tremendo desafío para muchas minas en los Andes, con

extremos topográficos rara vez encontrados fuera de los Himalayas. Debido a la disponibilidad muy limitada de equipo de movimiento de tierra de gran capacidad en la mayoría de las minas subterráneas pequeñas, los métodos de construcción de presas para relaves están limitados, principalmente, a la descarga directa por grifos, cicloneo y labor manual. Al mismo tiempo, sin embargo, varias minas en el Perú utilizan actualmente prácticas novedosas de disposición de relaves, tal como el relleno subterráneo, método de descarga espesada y disposición de relaves deshidratados.

Estas operaciones demuestran claramente que alternativas a los depósitos de relaves convencionales pueden ser prácticas y posibles en el Perú. Por lo tanto, es importante interpretar los objetivos de la protección ambiental en el contexto de estas realidades. Al nivel actual de la tecnología de manejo de relaves en el Perú, la protección ambiental es de principal interés para la salud humana y la seguridad. Esto se refleja de inmediato en la necesidad de adoptar prácticas y procedimientos de ingeniería para brindar protección contra la pérdida de vidas ocasionadas por las fallas de las presas de relaves junto con la necesidad de mantener los relaves y el agua de proceso fuera de los riachuelos y río no sólo durante la operación de la mina, sino por un período indefinido de tiempo posterior a su cierre (GMEM, 2008)

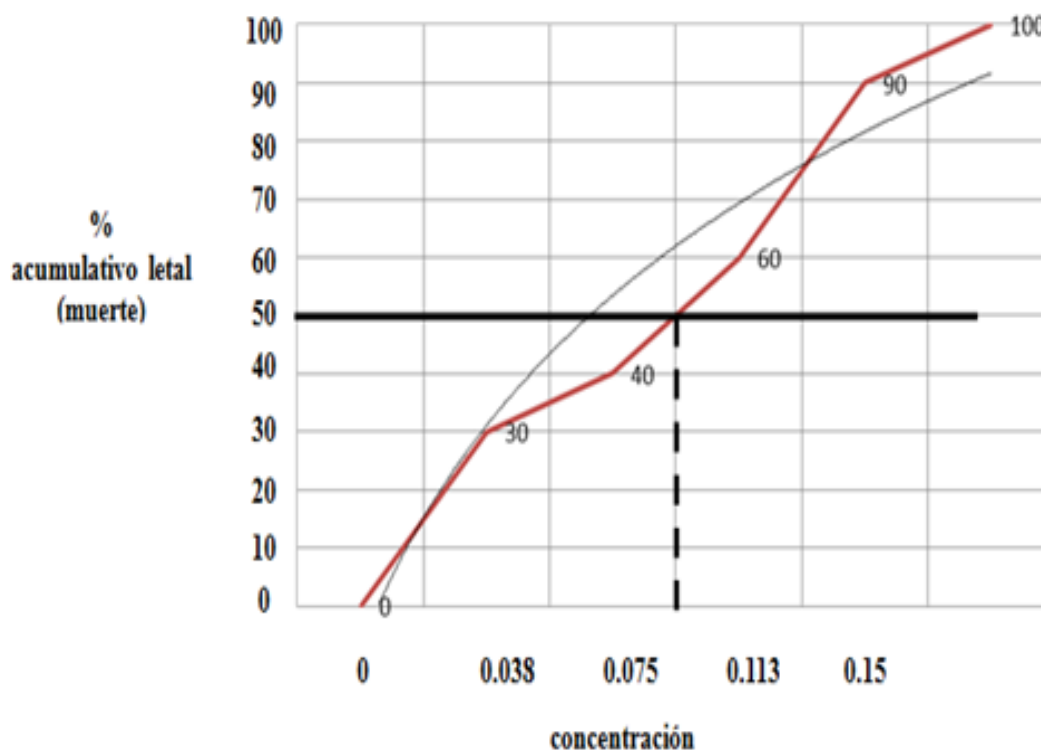
4.2 EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN TÓXICA LETAL MEDIA POR EXPOSICIÓN A CIANURO LIBRE EN EFLUENTES Y RELAVES MINEROS UTILIZANDO EL BIOMODELO DE EXPERIMENTACIÓN *Eisenia Andrei*

En ecotoxicología para evaluar la toxicidad de un efluente en el suelo usando como biomodelo de ensayo la lombriz de tierra, es importante conocer que *Eisenia andrei*, ha sido una de las especies más ensayada debido a su alto desarrollo y reproducción (Dominguez, Velando, & Ferreiro, 2005; Ramírez, 2008).

De acuerdo a las concentraciones obtenidas de cianuro libre en efluentes por cada periodo, fue seleccionado para estudios en condiciones de experimentación los valores en periodo de estiaje por considerarse este periodo como de mayor concentración de contaminantes, aunque los mismos fueron no significativos en comparación con el periodo de lluvia. En la Figura 2, puede mostrarse la curva dosis-respuesta por exposición a cianuro libre en efluentes en el biomodelo *Eisenia andrei* en el periodo de estiaje.

FIGURA 2

CURVA DOSIS-RESPUESTA EN *Eisenia andrei* POR EXPOSICIÓN A
CIANURO LIBRE EN EFLUENTES / PERÍODO DE ESTIAJE (ppm).



Fuente: Elaboración propia

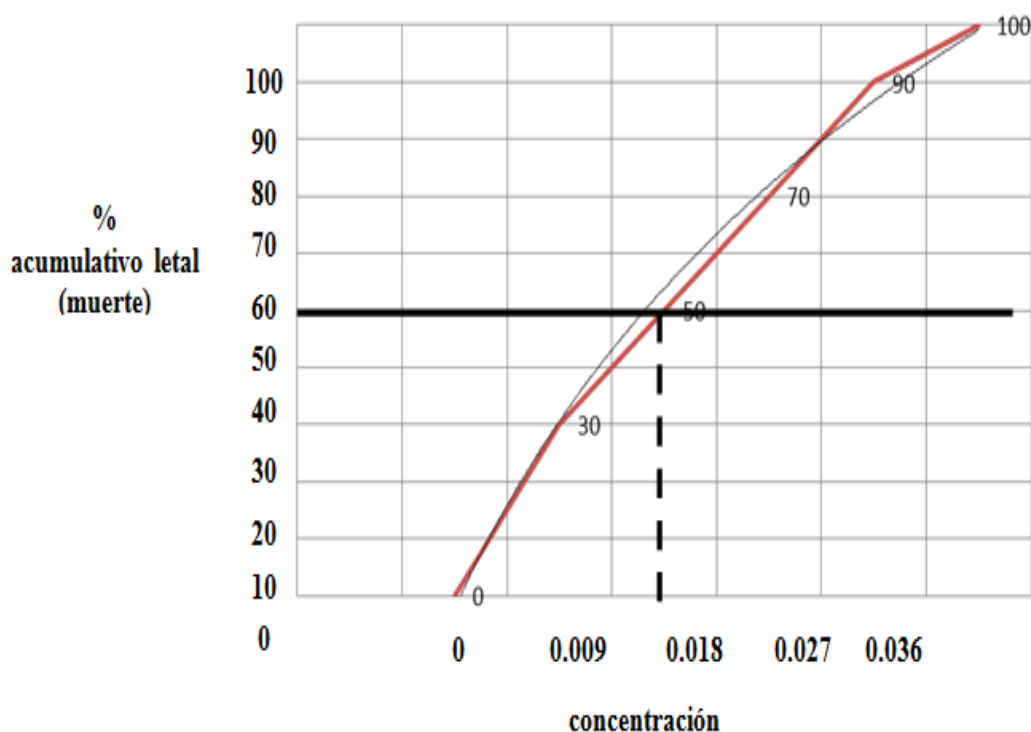
Al exponer los ejemplares a experimentación para cada tipo de efluente (réplica de tratamiento) durante las primeras 24 horas se observó, mortalidad del 100 % de los individuos (CL_{50}) según la curva dosis-respuesta, siendo significativo que este tipo de test establece hasta un máximo de duración por 96 horas.

Sin embargo, fue relevante observar que al exponer los ejemplares al 50% del efluente diluido, cuya concentración correspondió a 0.078 ppm, produjo el 50% de muerte, lo cual indicó que este efluente es altamente tóxico.

Se observó que, al comparar las diluciones del cianuro libre obtenido de los relaves cribados, una repelencia de tipo gradual en los tratamientos durante las primeras 24 horas, lo cual indicó que la concentración y toxicidad de los relaves son proporcionales. Sin embargo, después de las 48 horas de duración del ensayo al comparar igualmente con el control negativo se observó en cada tratamiento, mortalidad en la *Eisenia andrei* donde dicha mortalidad aumentó a medida que existió mayor cantidad de relave mezclado, encontrándose la CL_{50} a una concentración de 0.016 ppm de relave (figura 3).

FIGURA 3

CURVA DOSIS RESPUESTA EN *Eisenia andrei* POR EXPOSICIÓN A
CIANURO LIBRE EN RELAVES / PERÍODO DE ESTIAJE (ppm)



Fuente: Elaboración propia

Rand & Petrocelli (1985), indica que los resultados de las pruebas de laboratorio son aceptados como estimaciones conservadoras de los efectos potenciales de las sustancias en el medio ambiente y se reconoce su utilidad para los programas de monitoreo ambiental, así como para la regulación de sustancias, ya que son herramientas baratas que permiten identificar y evaluar los efectos potenciales de los contaminantes generados sobre componentes biológicos, con lo que se puede priorizar muestras o áreas que requieren estudios más exhaustivos y caros. Asimismo, las pruebas biológicas pueden ser utilizadas para evaluar la biodisponibilidad de contaminantes, inclusive en muestras con mezclas complejas, mediante una gran diversidad de respuestas a distintos niveles de organización biológica, que van desde alteraciones bioquímicas y moleculares, hasta disfunción endocrina, modificaciones conductuales y fisiológicas (efectos sobre crecimiento, reproducción) y de los parámetros poblacionales.

Desde el punto de vista regulatorio las pruebas biológicas pueden utilizarse para establecer criterios de calidad ambiental, controlar descargas de aguas residuales municipales e industriales, regular el uso y producción de sustancias químicas; y enjuiciar como defender actividades relacionadas con los contaminantes en casos de litigio ambiental.

El propio Rand & Petrocelli (1985), indica que es importante mencionar que las industrias pueden incorporar las pruebas biológicas a su proceso de toma de decisiones con respecto al desarrollo, manufactura y comercialización de sus productos.

Es importante mencionar que la reducción de los efectos negativos causados por la actividad minera, están relacionados directamente con la aplicación de técnicas y tecnologías menos contaminantes en las etapas de explotación y beneficio; a su vez, la aplicación de las técnicas y tecnologías solo es posible diseñarlas e implementarlas hasta tanto se conozca la naturaleza física, mineralógica y metalúrgica de los yacimientos (CRC, 2007).

Para conocer los efectos generados por el impacto de las actividades mineras, resulta extraordinariamente importante, el uso de organismos que puedan predecir los posibles daños a suceder en la salud humana.

Una de las aplicaciones más extendidas del monitoreo de efectos biológicos con ensayos de toxicidad, ha sido la evaluación de descargas líquidas o efluentes en el marco de programas de control ambiental. Los métodos utilizados se han extendido y adaptado para cualquier tipo de fluidos. El monitoreo de efluentes se ha orientado hacia la evaluación del cumplimiento de las reglamentaciones de descarga para la predicción del impacto sobre sitios específicos en el cuerpo receptor, así como evaluar tanto el efecto combinado de mezclas complejas de compuestos tóxicos además de, las mejoras en procesos tecnológicos de control de la contaminación. La USEPA (1994a), ha desarrollado procedimientos detallados y específicos para limitar las descargas en función de objetivos de calidad que sean aceptables para el cuerpo receptor, basados en ensayos de toxicidad que evalúan efectos letales y subletales de sustancias específicas.

La utilización de organismos en lo particular, sugiere un criterio de aceptabilidad de descargas en el que el efluente no puede superar las 0.3 UTL (unidades tóxicas letales) durante un día, ni con una frecuencia mayor a una vez cada tres años. Otro de los criterios sugeridos son las UTSL (unidades tóxicas subletales), las cuales no deben exceder de 1.0 en cuatro días, dentro de un periodo de tres años.

Se han realizado numerosos estudios tendientes a validar los resultados de ensayos de toxicidad con una única especie por comparación con los efectos observados sobre comunidades. Uno de los problemas de este enfoque reside en el riesgo asociado con el uso de conocimiento obtenido de un nivel de integración más bajo, para predecir lo que ocurre en niveles más altos o amplios de integración de los ecosistemas, tal como lo son las poblaciones y comunidades naturales. Sin embargo, existen estudios asociados al vertido de efluentes realizados por agencias de protección ambiental como la *Environment Canadá*, que han permitido validar exitosamente hasta un 88%, los ensayos de toxicidad y las observaciones en campo Dutka, Jones, Kwan , Bailey, & Mcinnis, 1988).

A pesar de lo planteado anteriormente, de igual forma es importante mencionar que para el caso del biomodelo *Eisenia andrei*, existen pocos estudios referenciales que permitan predecir e interpretar las posibles consecuencias inmediatas de residuales mineros. La potencialidad de los bioensayos para evaluar la toxicidad de muestras complejas ha estado mayoritariamente orientada al medio acuático. El ejemplo más notorio es quizás, el de la USEPA que recomienda la utilización de datos de toxicidad para el control de vertidos, e incorpora los llamados métodos WETs (Whole

Effluent Toxicity) en el programa NPDES (National Pollutant Discharge Elimination System) estableciendo de esta forma límites de toxicidad permitidos para efluentes (USEPA, 1998). Otros países han seguido métodos similares al desarrollado por la USEPA como es el caso de Canadá (Environment Canada, 1992), UK (Whitehouse, Crane, Redshaw, & Turner, 1996) o el de España que ha incorporado el uso de bioensayos para el control de la contaminación, en algún caso a la legislación autonómica (DOGC, 1992; BOCM, 1993).

Los bioensayos mono-especie estandarizados por la USEPA no sólo se han aplicado al control de vertidos, sino que también han sido adaptados para valorar directamente la toxicidad de muestras ambientales de agua (USEPA, 1994b).

Finalmente, según Ronco *et al.*, (2002), la calidad del diagnóstico mejora cuando se trabaja con varios ensayos sobre una misma muestra, aumentando la confiabilidad del diagnóstico por la posible aparición de falsos positivos o negativos.

Según Burger (1997), la vulnerabilidad de los ecosistemas a la exposición por compuestos químicos depende de tres factores: **(a)** diferencias en el destino y transporte del compuesto **(b)** diferencias en la complejidad del sistema y **(c)** diferencias en las respuestas individuales de los organismos. Esta vulnerabilidad debe estar reflejada en los parámetros biológicos en una ERA (USEPA, 1998). La Ecotoxicología ha proporcionado abundante información sobre el último factor mediante el desarrollo de bioensayos o ensayos monoespecie. Sin embargo, los parámetros ecotoxicológicos

obtenidos mediante ensayos monoespecie no representan la complejidad de los ecosistemas.

Aunque la toxicidad aguda o crónica (CL_{50} , NOEC) obtenida por las especies más sensibles puede utilizarse en un primer nivel de ERA (Crossland & La Point, 1992), la incertidumbre asociada a la extrapolación de estos datos a condiciones ambientales reales ha impulsado el mayor empleo de estudios de campo y el desarrollo de herramientas alternativas (ensayos multi-especies, microcosmos, mesocosmos).

No existe una clasificación única que diferencie cada una de estas herramientas, algunos autores incluyen dentro de ensayos multi-especies todos aquellos que no sean mono-especie: microcosmos, mesocosmos y estudios de campo (Buikema & Voshell, 1993; Van Dijk, 2000). Las diferencias entre ensayos multi-especies, microcosmos y mesocosmos normalmente hacen referencia a tamaño y complejidad, si bien los primeros suelen reunir unas pocas especies y se realizan bajo condiciones de laboratorio controladas, los últimos reúnen a un gran número de especies, suelen tener grandes dimensiones y se realizan bajo condiciones ambientales (atmosféricas) reales (Crossland & La Point, 1992; Campbell *et al.*, 1999).

Estas nuevas metodologías responden a la necesidad de valorar efectos a niveles superiores de organización (población, comunidad) (Cairns, Bidwell, & Arnegard, 1996). Los datos obtenidos con los ensayos multi-especies resultan más representativos pues proporcionan información simultáneamente sobre el comportamiento del compuesto y un mayor

número de parámetros ecotoxicológicos (Cairns & Cherry, 1993). La mayor complejidad y relevancia ecológica de estos métodos corresponde a los estudios de campo y mesocosmos, que constituyen herramientas esenciales para la ERA de plaguicidas, a pesar de su elevado coste y baja reproducibilidad (Caquet, Lagadic, Monod, Lacaze, & Couté, 2001).

La mayor parte de los estudios de mesocosmos han simulado sistemas lenticos, son los denominados “estanques artificiales”, aunque existen algunos ejemplos de simulación de sistemas loticos (Jungmann *et al.*, 2001).

La incorporación de todas estas herramientas a los procesos de ERA de compuestos vertidos al medio acuático se realiza dentro de un esquema iterativo de evaluación por el cual los ensayos mono-especie son utilizados en un primer nivel (Tier I), reservándose el último nivel a los estudios de campo. Los microcosmos y ensayos multi-especies constituyen el puente entre el nivel inferior y el último (Campbell *et al.*, 1999).

4.3 ANÁLISIS DE LA PREDICCIÓN DEL RIESGO TOXICOLÓGICO AMBIENTAL EN RESIDUALES MINEROS EXPUESTOS A CIANURO MEDIANTE EL PROGRAMA GECOTOXIC

La Toxicología y la Ecotoxicología vienen experimentando un creciente desarrollo con el fin de proporcionar la información y el conocimiento básico para la identificación y valoración de la peligrosidad de estos compuestos (Bro-Rasmussen, 1997). Durante los años 70 y como resultado de un nuevo paradigma, los países industrializados adoptan un esquema de trabajo que permite incorporar esta información recopilada en un proceso de regulación

conocido como Evaluación de Riesgo (Thornton, 2000). La Evaluación de Riesgo constituye hoy la mejor herramienta disponible por la que se limita la producción y vertido de los compuestos químicos que puedan constituir un riesgo para la salud humana y del medio ambiente.

La Agenda 21 recomienda la extensión y aceleración de la integración de esta herramienta en el control de sustancias químicas a nivel internacional (Vermerie *et al.*, 1997). Siguiendo estas directrices, en Europa la ERA se convierte en un instrumento para autorizar la comercialización de nuevas sustancias, así como la producción e importación de las ya existentes, regulándose mediante las correspondientes directivas (Unión Europea UE., 1993). Esta normativa demanda la necesidad de desarrollar un soporte científico-técnico y las herramientas necesarias para facilitar y armonizar dicho proceso. Los esfuerzos de todos los estados miembros en esta dirección han culminado con la elaboración de documentos como la TGD *Technical Guidance Document* (Unión Europea UE., 1996a) y el correspondiente soporte informático EUSES (Unión Europea UE., 1996b).

Conforme a la definición de Paustenbach (1989), riesgo es la probabilidad de que ocurra un efecto adverso a nivel individual o poblacional, por la exposición a una concentración o dosis específica de un agente peligroso. Desde luego, esto abarca dos dimensiones: **(a)** la posibilidad de que haya un resultado negativo; y **(b)** la incertidumbre sobre la aparición, duración y magnitud del resultado adverso. Por lo que riesgo también se puede definir como: situación o acción en donde son posibles dos o más resultados; se desconocen las posibilidades de aparición de un resultado en particular y,

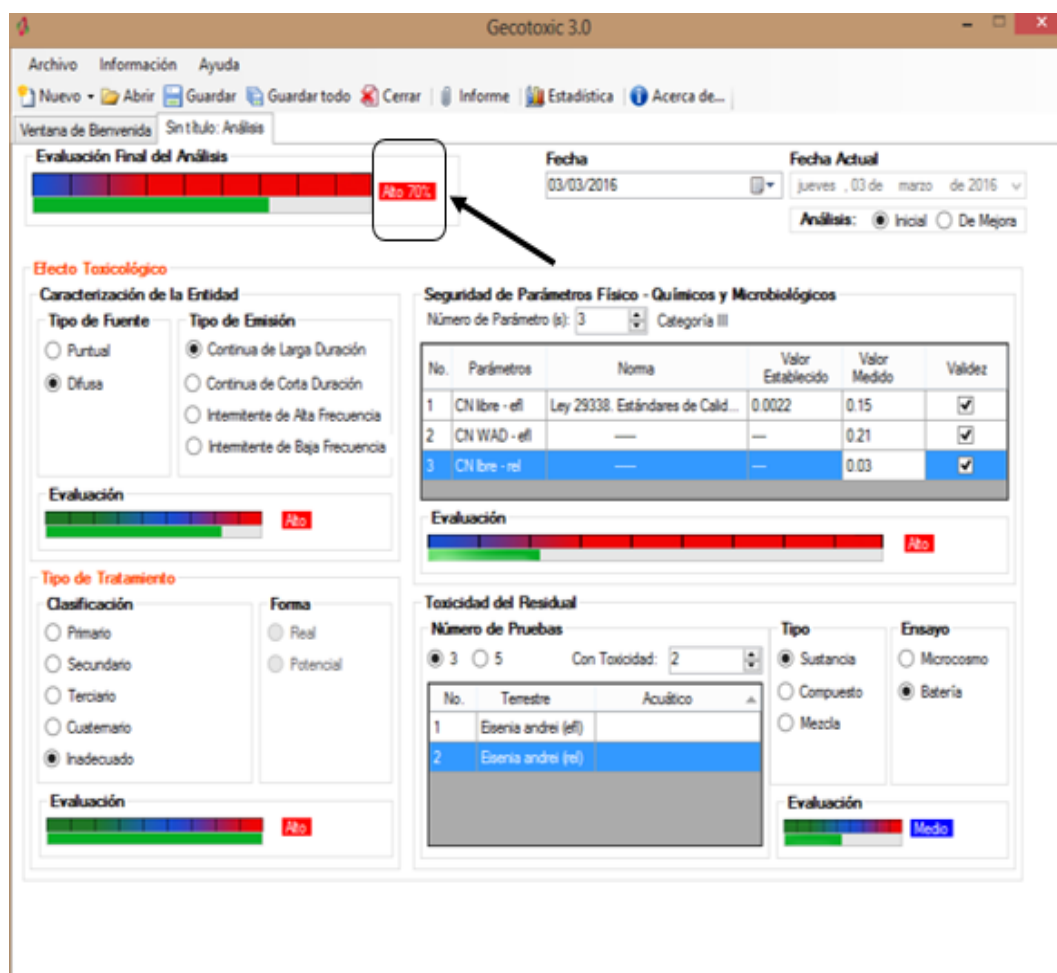
al menos una de las posibilidades es indeseable (Albert, 1997; Silveira & Oliveira-Filho, 2013).

Por su parte, la USEPA (2001), define que en el campo de la salud y del medio ambiente, el riesgo se identifica como la probabilidad de que un individuo o una población presenten una mayor incidencia de efectos adversos por exposición a un peligro. La Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos (NAS 1983), mencionó que la identificación del peligro, es el proceso de determinar si un compuesto químico está vinculado con ciertos efectos a la salud como pueden ser el desarrollo de cáncer o defectos en el desarrollo.

Para este proyecto de investigación, la predicción de riesgo fue realizada a través de lo reportado por Argota et al., (2014).

En la Figura 4, puede observarse, la predicción del riesgo ambiental generado por el programa GECOTOXIC para la tributación simultánea de cianuro libre y disociado en los efluentes. Según la predicción, existe un riesgo de tipo alto (70%; indicado por la flecha).

FIGURA 4
PREDICCIÓN DE RIESGO AMBIENTAL MEDIANTE PROGRAMA
GECOTOXIC



El riesgo de tipo alto, fue debido a que según el programa GECOTOXIC, la fuente contaminante de acuerdo a su caracterización es una fuente difusa (caracterizada por muchos puntos de emisión relacionada con el tipo de residual y que está en una zona geográfica localizada o definida). Asimismo, presenta una emisión continua de larga duración, caracterizada por un vertimiento residual mayor a las 4 horas.

En el caso de la seguridad de parámetros físico-químicos con categoría III,

la misma fue seleccionada porque presentó un número de parámetros menor de cinco, siendo para este caso de estudio, solo tres determinaciones. Según Argota (Código 2027-2012), en el caso de la primera categoría, generalmente es aplicada en aquellos residuales que se evalúan por primera vez o se le da un seguimiento de monitoreo según la toxicidad expresada, mientras que la segunda categoría, es aplicada cuando se ha establecido que solo es necesario evaluar, un número de parámetros que está en este rango.

Esto es un criterio de selección que parte de la primera categoría. De igual manera, también es seleccionada la categoría cuando solo se puede determinar un número de parámetros que está en el rango, independientemente, si el residual es evaluado por primera vez o no.

La evaluación de toxicidad realizada mediante baterías de bioensayos, arrojaron un efecto adverso de la mezcla residual o efluente que se genera, por lo que al programa indicó riesgo particularmente alto.

Es importante señalar que aun cuando existen un bajo número de metodologías sobre el proceso de evaluación de riesgo, las mismas no consideran el efecto que se genera por la carga contaminante que pueden ser efluentes de forma multifuncional o interactiva de parámetros físico-químicos con modelos biológicos de experimentación de conjunto con la caracterización de la entidad considerando los efluentes como carga contaminante.

La incorporación de todas estas herramientas a los procesos de ERA de

compuestos vertidos al medio acuático se realiza dentro de un esquema iterativo de evaluación por el cual los ensayos mono-especie son utilizados en un primer nivel (Tier I), reservándose el último nivel a los estudios de campo. Los microcosmos y ensayos multi-especies constituyen el puente entre el nivel inferior y el último (Campbell *et al.*, 1999).

4.3.1 Bases científicas para la evaluación de riesgo ecológico

Los procesos ERA, constan de dos componentes básicos: la caracterización de efectos y la caracterización de la exposición. Sobre ambos componentes se apoyan las tres fases fundamentales de la ERA: **1º)** formulación del problema, **2º)** análisis del riesgo y **3º)** caracterización del riesgo. Todas estas fases se describen y relacionan en el manual sobre ERA desarrollado por la USEPA (1998).

1º Formulación del Problema: Es el proceso por el que se generan y evalúan hipótesis sobre los posibles efectos que podrán ocasionar las actividades humanas sobre el medio. Existen dos piezas claves en esta fase: **(1)** elección adecuada de los parámetros a determinar (assessment end points) **(2)** desarrollo de modelos conceptuales que describan las relaciones clave entre el agente causante (de origen químico, físico y/o biológico) y los parámetros a determinar.

Los parámetros seleccionados deberán representar valores ecológicos definiendo unidades específicas (especies, poblaciones, comunidades, ecosistemas, hábitats), así como atributos cuantificables de éstas, de manera que permiten establecer relaciones causa-efecto.

2º Análisis del Riesgo (Caracterización de Exposición y Efectos)

Esta fase de la evaluación ocupa un lugar central y se estructura a partir de los dos productos de la fase anterior (parámetros seleccionados y modelos conceptuales desarrollados). Durante la fase de análisis se evaluarán todos los datos existentes para determinar cómo el receptor es expuesto al estrés (caracterización de la exposición) y qué tipo de efectos ecológicos producirá o está produciendo (caracterización de efectos). Durante la caracterización de la exposición se analizan las fuentes generadoras de la exposición, su distribución o ruta y la co-ocurrencia o contacto con el receptor a escala espacial y temporal. En el caso de la ERA de compuestos químicos se determina el destino (agua, suelo, aire, etc.) y comportamiento en el medio de acuerdo a sus propiedades físico-químicas (solubilidad, presión de vapor, etc.). Se han desarrollado diferentes métodos de estimación y modelos para el cálculo de las denominadas PECs (PECs- Predicted Effect Concentrations) o concentraciones esperables en los distintos compartimentos medioambientales (Unión Europea UE., 1996c).

Los modelos para la caracterización de la exposición incorporan asimismo información sobre las distintas rutas por las que los organismos son expuestos (ingestión, inhalación, por contacto), incluyendo aspectos como la intoxicación secundaria, bioacumulación y biomagnificación.

En la caracterización de efectos se describen los efectos producidos por el agente causante de estrés a través de los parámetros seleccionados, se analiza la relación que existe entre el agente causante de estrés y el receptor, y si existe la certeza de que los efectos ocurren o pueden ocurrir

como resultado de la exposición al estrés. La relación entre el estrés y el receptor en el caso de compuestos químicos suele analizarse mediante curvas dosis-respuesta de una especie particular para una unidad de tiempo de exposición al compuesto (ej. 24 h).

Generalmente la caracterización de efectos consiste en el cálculo de la denominada PNEC (Predicted No-Effect Concentration) que indica el nivel de exposición que no produce efectos adversos sobre los ecosistemas. La PNEC se calcula a partir de los datos obtenidos de ensayos en laboratorio con unas pocas especies, lo que implica la extrapolación de estos resultados a efectos en el ecosistema (Crossland & La Point, 1992). Para ello se han desarrollado una gran variedad de métodos más o menos sofisticados basados o bien en el uso de factores de seguridad o de métodos estadísticos (Bro-Rasmussen, 1997; Roman, Isnard, & Jouany, 1999). El primer método ha sido utilizado en el desarrollo de Objetivos de Calidad de Agua (OCA) y se ha adoptado en los protocolos en ERA de compuestos químicos y fitosanitarios en Europa (Tarazona, 1998). Los resultados de ambas caracterizaciones (exposición y efectos) se combinan en la estimación del riesgo ecológico en la tercera y última fase.

3º Caracterización del Riesgo: En esta última fase, mediante la integración de los resultados obtenidos sobre exposición y efectos durante la fase de análisis, se determina si los efectos adversos son o no aceptables, evaluando siempre la incertidumbre asociada a los datos manejados. La relevancia de esta última fase es máxima pues influye directamente en la decisión final del proceso. Los criterios por los que se define el límite entre aceptable o no aceptable son actualmente objeto de

un amplio debate científico. Existen no obstante diferentes técnicas para la estimación del riesgo, estando su utilización condicionada a los datos obtenidos sobre exposición y efectos durante la fase anterior. La estimación más sencilla y típica en el caso de compuestos químicos es la obtención de una relación o cociente entre exposición y efectos (cociente de riesgo), expresado como PEC/PNEC (UE, 1996c) o como su inversa TER (Toxicity Exposure Ratio) (Punja, 1998). El número de datos utilizados para la obtención del cociente de riesgo es limitado, por lo que existe un grado de incertidumbre asociado a las decisiones basadas en este tipo de estimaciones (escasez de parámetros y de especies ensayadas, datos no fidedignos, valores genéricos de los modelos y variabilidad natural). La utilización del llamado “principio de precaución” por el que se adopta el peor de los casos posibles en la decisión final contrarresta esta incertidumbre (Tarazona, 1997). Estos principios son uniformes para el caso de fitosanitarios, así como de sustancias nuevas y existentes en la USEPA (USEPA, 1997). Sin embargo, el “principio de precaución” puede dar lugar a evaluaciones poco reales. Desde un punto de vista científico, es aconsejable la cuantificación del grado de incertidumbre y su consideración durante el proceso de decisión, mediante un análisis probabilístico (Jager, Vermeire, Rikken, & Van Der Poel, 2001). Esta opción está lejos de la práctica actual en el ámbito de la UE debido a la escasez de documentos guía, si bien existen algunos ejemplos desarrollados por la USEPA (USEPA, 1997), y sobre todo a la falta de suficientes datos para poder aplicarlos.

CONCLUSIONES

- Las concentraciones de cianuro libre en efluentes y relaves, estuvieron por encima del límite umbral permisible: 0.15 mg.L^{-1} y $0.03 \text{ mg.L}^{-1} > 0.022 \text{ mg.L}^{-1}$ (valor referencial).
- El bioensayo de toxicidad letal media con la *Eisenia andrei*, mostró que las concentraciones disponibles de cianuro libre en efluentes y relaves presentaron efectos toxicológicos inmediatos.
- El programa GECOTOXIC, indicó que las concentraciones de cianuro libre en efluentes y relaves mineros, representan un riesgo ambiental de tipo alto.

RECOMENDACIONES

- Implementar un sistema de tratamiento eficaz para solucionar la toxicidad de cianuros tributados por los efluentes y relaves mineros.
- Implementar sistema de monitoreo en efluentes y relaves con módulos biológicos usando *Eisenia andrei*.

BIBLIOGRAFÍA

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: ATSDR. (1997). *Reseña Toxicológica del Cianuro (edición actualizada) (en inglés)*. Atlanta, GA: GA:Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. EE.UU.
- Akcil, A., & Mudder, T. (2003). Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining. *Process Review. Biotechnology Letters*, 25, 445-450.
- Albert, L. A. (1997). Evaluación de riesgo. En L. A. Albert, *Introducción a la toxicología ambiental. Panamericano de Ecología Humana y Salud* (pág. 387). Estado de México: División de salud y ambiente. OPS/OMS. Metepec.
- Alimonda, H. (2011). La Colonialidad de la naturaleza. Una aproximación a la ecología política Latinoamericana. (Clacso, Ed.) *En la naturaleza colonizada: ecología política y minería en América Latina*, 58.
- American Cyaniding Co:CCA. (1981). *Chemistry of Cyanidation*, Stanford, Connecticut 1963. Brickell, R.H. *Chemistry of Cyanide Solutions*, C-I-L Inc.

- American Public Health association: APHA. (1981). *Standard methods for the of water and wastewater*. (15 ed.). Washington, D.C: APHA, AWWA, WEF.
- American Society of Testing and Materials:ASTM. (1980a). American Society for Testing and Materials. *Standard practices for conducting tests with fishes, macroinvertebrates and amphibians ASTM E 724-80*. Filadelfia.
- American Society of Testing and Materials ASTM. (1980b). *American Society for Testing and Materials: Standard practices for conducting tests with larvae of four species of bivalve mollusks. ASTM E 724-80*. Filadelfia.
- Analytical, O. I. (2009). An Overviem and Comparison of Methods for Cyanide Analysis. *In Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy Pittsburgh: O I Analytical*.
- Argota, G. P., Argota, H. C., & Mamani, J. V. (2014). Determinación analítica por exposición a cianuro libre en efluentes mineros, planta artesanal poderosa Anaenea-Puno. *Cátedra Villareal*, 2(1), 11-18.
- Argota, P. G. (2012). GECOTOX, Analizador multifuncional de riesgo ecotoxicológico para residuales ambientales. *Registro de Código.2027-2012. Centro Nacional de Derecho de Autor (CENDA)*. Republica de Cuba.
- Argota, P. G., & Ianncone, O. J. (2014). Metodología informatizada GECOTOX(R) para la predicción de riesgo ecotoxicológico por exposición a efectos contaminantes en efluentes ambientales y ecosistemas acuáticos. *The Biologist*, 12(2), 1-25.

- Ariel, F. J., Carolina, B. D., Jackeline, B. E., Javier, A. N., & Roseno, M. M. (2010). Estudio de métodos químicos de remoción de cianuro presente de residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro de veta en el Departamento de Nariño. *Luna Azul*, 31, 8-16.
- ASTM. (1991). Standard Test Methods for Cyanides in Water D. 2036-91.
- Azañero, O. Á. (2001). Recuperación de Oro y Plata de Minerales por Heap Leaching. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geograficas: Enero- Junio. Lima Perú*, 04(7), 1-5. Recuperado el 2015, de http://sisbib.unmsm.edu.pe/BibVirtual/Publicaciones/geologia/v04_n7/recup_oro_plata.htm
- Ballantyne, B. (1987). Toxicology of cyanides, in: Clinical and experimental. *toxicology of cyanides*, 41-126.
- Bark, L. S., & Higson, H. G. (1963). A review of the methods available for the detection and determination of small amounts of cyanide. *Analyst*, 88, 751-760.
- Barrenechea, R., & Sosa, P. (2014). Perú 2013: La paradoja de la estabilidad. *Revista de Ciencia Política.*, 34(1), 267-292.
- Blanco, D., & Rendueles, M. (2001). <http://www.unizar.es/aeipro/finder/>. Recuperado el Octubre de 2013, de áreas Técnicas.
- Blanco, D., & Rendueles, M. (2013). Reducción del impacto ambiental en el desarrollo de nuevos proyectos de minería de oro. *Áreas Técnicas*. Obtenido de :<http://www.unizar.es/aeipro/finder/>
- BOCM. (1993). Ley

10/93, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento en la Comunidad de Madrid. (Núm 269, del 12 de Noviembre).

Obtenido

de

www.madrid.org/cs/Satellite?blobcol=urldata...blobkey

Bro-Rasmussen, F. (1997). The environmental experience. *Ecosystem protection. Arch. Toxicol. Suppl.*, 19, 155-166.

Buezo de Mazanedo, D. (2005). <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>. Obtenido de <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>.

Buikema, A. L., & Voshell, J. R. (1993). Toxicity studies using freshwater benthic macroinvertebrates. In: *Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates* (D. M. Rosenberg & V. H. Resh, ed.). 344-398.

Burger, J. (1997). Methods for and approaches to evaluating susceptibility of ecological systems to hazardous chemicals. *Environ. Health. Perspect*, 105, 843-848.

Cacace, D., Ashbaugh, H., Kourí, N., Bledsoe, S., Lancaster, S., & Tisa, S. (2007). Spectrophotometric Determination of Aqueous Cyanide Using a Revised Phenolphthalin Method. *Analytica Chimica Acta*, 589(1), 137-141.

Cairns, J., & Cherry, D. S. (1993). Freshwater multi-species test systems. En: Calow P (ed). *Handbook of Ecotoxicology, Vol 1.* . Blackwell Scientific Publications. Oxford , 101-116.

- Cairns, J., Bidwell, J. R., & Arnegard, M. E. (1996). Toxicity testing with communities: microcosms, mesocosms, and whole-system manipulations. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, 147, 45-69.
- Campbell, P. J., Arnold, D. S., Brock, T. M., Grandy, N. J., Heger, W., & et al. (1999). *Guidance document on higher-tier assessment for pesticides. SETAC-Europe, Brussels. 179*. Brussels: . SETAC-Europe.
- Caquet, T., Lagadic, L., Monod, G., Lacaze, J. c., & Couté, A. (2001). Variability of physicochemical and biological parameters between replicated outdoor freshwater lentic mesocosms. *Ecotoxicology*.; 10: 51-66. *Ecotoxicology*, 10, 51-66.
- Castillo, G. (2004). Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. IDRC/IMTA. *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. IDRC/IMTA*. México. Obtenido de http://www.idrc.ca/en/ev-66572-201-1-DO_TOPIC.html
- Centros para el Control y la Prevención de enfermedades: CDC. (2003). *Emergencias causadas por agentes químicos*. Obtenido de www.bt.cdc.gov/agent/cyanide/basics/espanol/pdf/cyanide/facts_esp.pdf
- Chapman, P. M., Mcdonald, B., Kickham, P. E., & Mckinnon, S. (2006). Global geographic differences in marine metals toxicity. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1081-1084.

- Chatwin, T. D. (1990). *Cyanide attenuation/degradation in soil*. Fianl report Resource recovery and conservation comapany, Salt Lake City Utah.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Trussell, R. R. (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (17va ed.). Washington DC.
- Código Internacional para el Manejo del Cianuro. (2012). Instituto Internacional para el Manejo del Cianuro. Obtenido de www.cianydecode.org
- Córdova, M. R., Moreno, B. C., Zugazagoitia, H. R., López, N. F., & Sánchez, M. C. (2015). Modelo educativo teórico-práctico: "El consumo de tabaco". *Educación Química para un Futuro Sostenib*, 26(2), 127-133.
- Corporación autonoma regional de Cauca: CRC. (2007). *Contaminación por mercurio y otros distritos mineros de Buenos Aires Cauca. Corporación Autónoma Regional del Cauca*. Programa de Producción y Competitividad limpia. Distrito minero de Buenos Aires. Obtenido de <http://crc.gov.co/.../mineria/MINERIA%20BUENOS%20AIRES/EVALUACION>
- Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry* (3a ed.). Interscience. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-17560-9.
- Crossland, N. O., & La Point, T. W. (1992). The design of mesocosm experiments. *Envrion. Toxicol Chem. Envrion. Toxicol Chem.*, 11, 1-4.
- Del Valle, J. C. (2006). *Ciclo de vida y análisis de riesgo del cianuro en la planta de procesos de Orcopampa*. Tesis de Maestría (Red Desir-Proyecto ALFA). EAP de Ingeniería Geológica , UNMSM, Lima.

- Deloya, M. A. (2012). Tratamiento de Desechos del Cianuro por Biorremediación. *Tecnología en Marcha*, 25(2), 61-72.
- Denoël, M. (2014). Perceptions du territoire et mega-minería argentine: au croisement du néo-extractivisme et du post-extractivisme. *Memorias del Master 2 Études sur les Amériques*. Université de Toulouse-Le Mirail.
- Deza, A. (2002). *Oro, cianuro y otras crónicas ambientales*. Cajamarca, Perú: Universitaria UNC.
- DOGC. (1992). *Decret 286/92, 24 de novembre, de modificació del procediment e determinació de l'increment de tarifa de sanejament i cànon de sanejament per mesurament directe de la càrrega contaminant*. Núm. 1683 16.12.92.
- Dominguez, J., Velando, A., & Ferreiro, A. (2005). Are Eisenia fétida (Savigny, 1826) and Eisenia andrei Bouché (1972) (Oligochaeta, Lumbricidae) different biological species? *Pedobiologia*, 49, 81-87.
- Dugard, H. P. (1987). The absorption of cyanide through human skin in vitro from solutions of sodium cyanide and gaseous HCN,. *Clinical and experimental toxicology of cyanides*, Ballantyne B., TC Marrs eds. Wright, Bristol.
- Dutka, B. J., Jones, H., Kwan , K. K., Bailey, H., & Mcinnis, R. (1988). Use of Microbial and Toxicant Screening Tests for Priority Site Selection of Degraded Areas in Water Bodies, *Water Res.*, 22: 503-510. *Water Res.*, 22, 503-510.
- Econometria-UPME. (2002). *Pasivos Ambientales en el Sector Eléctrico*. Ministerio de Minas y Energía, Bogotá.

- Enfermedades, A. p., & ATSDR. (1997). *Reseña Toxicológica del Cianuro* (edición actualizada) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. *Servicio de Salud Pública*.
- Environment Canada. (1992). *Pulp and paper effluent regulations. Canada Gazette, Part II, 126, 1967-1997*. Canadá: Canada Gazette, Part II, 126, 1967-1997.
- Gallardo, D. M., Cabrera, I. D., Bruguera, N. A., & Madrazo, F. E. (2013). Evaluación de impactos ambientales provocados por la actividad minera en la localidad de Santa Lucía, Pinar del Río. *Avances*, 15(1).
- Garzón, G. A. (2011). *Hacia una política de gestión integral de pasivos ambientales en Colombia*. Tesis de investigación para optar por el título de Magíster en Ingeniería-Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Colombia., Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Bogotá-Colombia.
- Gestión de Residuos Industriales Líquidos Mineros y Buenas Prácticas: GRILMBP. (2002). Obtenido de http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/ampl_residuos_liquidos.pdf
- Greswell, C. E. (2009). *Lt. Métodos comprobados para descubrir, y extraer oro* (Primera impresión ed.).
- Guía para el manejo de los Relaves Mineros provenientes de la Industria Minero-Metalúrgica: GMEM. (2008). Regulación para la protección ambiental en

las actividades mineras y metalúrgicas (DS No. 016-93-EM) y su modificación (DS No. 059-93-EM). República del Perú. República del Perú.

Henry, M. (2006). A history of aquatic toxicology. *A history of aquatic toxicology*.

Recuperado el Setiembre de 2013, de <http://biology.usgs.gov/s+t/SNT/noframe/co116.htm>

Hoja de Datos de Seguridad de Material MSDS. (2008). Atención cianuro. *Hoja de datos de seguridad de material MSDS*. Obtenido de <http://www.gtm.net/images/industrial/c/cianuro%20DE%20SODIO.pdf>

Holland, M. A., & Kozlowski, L. M. (1986). Clinical features and management of cyanide poisoning. *Clinical Pharmacy*, 5(9), 737-741.

Ingersoll, D., Harris, W. R., & Bomberger, D. C. (1981). Anal. Chem. 53, 2254-2258.

Internacional Cyanide Management Institute:IMIC. (2005). *Revision of the code and its related documents for the international cyanide management code*.

Jager, T., Vermeire, T. G., Rikken, M. J., & Van Der Poel, P. (2001). Opportunities for a probabilistik risk assessment of chemicals in the European Union. *Chemosphere*, 43, 257-264.

Jungmann, D., Brust, K., Licht, O., Mahlmann, J., Schimidt, J., & Roland, N. (2001). Artificial indoor streams as a method to investigate the impact of chemicals on lotic communities. *Environ. Sci. and Pollut. Res.*; 8: 49-55. *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, 8, 49-55.

- Lu, J., Dreisinger, D. B., & Cooper, W. C. (2002). Thermodynamics of the aqueous Copper-Cyanide System. *Hydrometallurgy*, 66(14), 23-36.
- Mackey, B. (2004). The Earth Charter and ecological integrity-some policy implications Worldviews. *Environment culture religion*, 8(1), 76-92.
- Magrin, G., & Laetitia, P. B. (2011). Nouvelles géographies des activités extractives. *EchoGéo*, 17, 2-11.
- Martínez, Z. (2002). Proyecto de Investigación en Red: Problemática y justificación. Antecedentes históricos de la minería artesanal en el Perú. Presentación realizada en la Segunda Reunión de CASM, . Ica, Perú. Obtenido de <http://www.ekamolle.org>
- Melendez, C., & Sosa, P. (2013). ¿Atrapados por la historia? *Revista de Ciencia Política*, 33(1), 325-350.
- Mesa, G. (2011). *Derechos y pasivos ambientales: elementos constitucionales y legales para la gestión de pasivos ambientales en el sector hidrocarburos. Ponencia "Foro sobre pasivos ambientales en el sector de hidrocarburos dirigido a funcionarios de las*. Bogota: Global Solutions Dynamic-GSD.
- Ministerio de Energía y Minas:MEM. (2011). Exportaciones mineras registraron la mas alta cifra de su historia: 21 mil 974 millones de dolares. Recuperado el 22 de Noviembre de 2016, de <http://www.minem.gob.pe/descripcion.php?idSector=1&idTitular=3124>.
- Moldan, B., Janousková, S., & Hák, T. (2012). How to understand and measure environmental sustainability and targets. *Ecological Indicators*, 17, 4-13.

- Moriarty, F. (1988). *Ecotoxicology. The study of pollutants in ecosystems* (2a ed.). Gran Bretaña: Academic Press.
- Mudder, T., & Botz, M. (2004). Cyanide and society: a critical review. *The European Journal of Mineral. Processing and Environmental Protection*, 4(1), 62-74.
- Nava, A. F., Elorza, R. E., Pérez, G. R., & Uribe, S. A. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de Metalurgia*, 43(1), 20-28.
- Navarro, P., Vargas, C., Álvarez, R., & Alguacil, F. J. (2005). Cementación de oro con polvo de cinc en soluciones de lixiviación con amoniaco-tiosulfato. *Revista de Metalurgia*, 41, 12-20.
- Organización Europea para la Cooperación y el Desarrollo: OECD. (2001). *Policies to enhance sustainable development*. Paris.
- Organización Europea para la Cooperación y el Desarrollo: OECD. (2004). Earthworm reproduction test (*Eisenia foetida*/*Eisenia andrei*). Guidelines for testing of chemicals. *Guidelines for testing of chemicals, París*(222).
- Organización Internacional del Trabajo: OIT. (1999). Programa de actividades sectoriales. Los problemas sociales y laborales en las explotaciones mineras pequeñas. informe para el debate de la Reunion tripartita sobre los problemas sociales y laborales en las explotaciones mineras pequeñas. Ginebra. Situa. Perú. Obtenido de <http://www.oitandina.org.pe/publ/peru/doc145/>

- Paustenbach, D. J. (1989). *A survey of health risk assessment. en : The Risk Assessment of Environmental and Human Health Hazards. A Textbook of Case Studies.* (Paustenbach D.J., ed.) pp. 27-124; John Wiley & Sons, New York. PAG. 72.
- Programa de Investigaciones de residuos: PIRS. (2009). *Manejo de áreas devueltas con pasivos ambientales, en el sector hidrocarburos, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.* Universidad Nacional de Colombia, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo territorial y Agencia Nacional de Hidrocarburos, Bogotá, D.C.
- Punja, N. (1998). Regulations and risk assessments of the ecotoxicological impact from the use of plant protection products in the European Union. En: Pugh DM y Tarazona JV (editors). Regulation for chemical safety in Europe: análisis, comment and criticism. *Kluwer Academic Publishers*, 157-169.
- Ramírez, R. P., & Mendoza, C. A. (2008). *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo. La experiencia en México.* Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (1a ed.). México.
- Rand, G. M., & Petrocelli, S. R. (1985). *Fundamentals of Aquatic toxicology Methods and Applications.* Nueva york: Hemisphere Publishing.
- Rees, K. L., & Van-deventer, J. J. (1999). Minerals Engineering. 12(8), 877-892.
- Riseman, J. H. (1972). American Laboratory. *Metallurgy magazine*, 63-67.

- Roman, G., Isnard, P., & Jouany, J. M. (1999). Critical analysis of methods for assessment of Predicted No-Effect Concentration. *Ecotoxicol Environ. Saf*, 43, 117-125.
- Ronco, A., Gagnon, P., Díaz, B. C., Arkhipchuck, V., Castillo, G., Castillo, L. E., & et al. (2002). Overview of Results from the WaterTox Intercalibration and Environmental Testing Phase II Program: Part 1. *Statistical Analysis of Blind Sample Testing, Environmental Toxicology*, 17(3), 232-240.
- Rosner, D. E., Tandon, P., & Konstandopoulos, A. G. (1994). Prediction/correlation of particle deposition rates from polydispersed flowing suspensions and the nature/properties of resulting deposits. *Proc. 1st Int. Particle Technology Forum, AIChE, Denver, CO*, , 374-381.
- Shantz, R., & Reich, J. (1978). Una revisión de la metalurgia del cobre-cianuro. *Hydrometallurgy*, 3(2), 99-109.
- Silveira, S. L., & Oliveira-Filho, E. C. (2013). *Principios de toxicología ambiental*. Rio de Janeiro: Interciencia.
- Smith, A., & Mudder, T. (1991). *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes* (2a ed.). London: Mining Journal Books Limited.
- Software:Statgraphics Plus for Windows Version 5.1:Copyright. (1994-2001). for Statistical Graphics Corporation.
- Szablowski, D. (2007). *Transnational Law and Local Struggles: Mining, Communities, and the World Bank*. Oxford: Hart Publishing.

- Tarazona, J. V. (1997). The identification of thresholds of acceptability and danger. *the biological route. Arch. Toxicol. Suppl.*, 199, 137-146.
- Tarazona, J. V. (1998). Scientific concepts and uncertainties in the identification of ecotoxicological thresholds of acceptability and danger. En: Pugh DM y Tarazona JV (editors). Regulation for chemical safety in Europe: analysis, comment and criticism. Kluwer Academic Publish. *Kluwer Academic Publishers*, 41-63.
- Thornton, J. (2000). Beyond risk: an ecological paradigm to prevent global chemical pollution. *Int. J. Occup. Environ. Health.*, 6, 318-330.
- Ticona, R. H., & Argota, G. P. (2016). Predicción de riesgo ecotoxicológico dada la exposición a cianuro libre mediante modelación cinético-matemática en condiciones controladas utilizando el biomonitor *Gambusia punctata*. *CAMPUS*, 21(21), 37-38.
- Unión Europea UE. (1996b). *EUSES, the European Union System for the Evaluation of Substances. European Chemicals Bureau (EC/DGXI)*. Italy: Ispra. Italy.
- Unión Europea UE. (1996c). *European Commission. Joint Research Centre. "Risk Assessment. The theory and practice". Proceedings of the Workshop Risk Assessment: a Workshop on Practical Experience. Vollmer G., Gioannoni L., Sokull-klüttgen y Karcher W. (Editores). ECSECEA-EAEC Brussels.*

- Unión Europea UE. (1997). *Guiding principles for Monte Carlo analysis (EPA/630/R-97/001)*. US. Environmental Protection Agency Washington, DC. Washington: Washington, DC.
- Unión Europea UE. (2010). *Guía de la Comisión Europea sobre la realización de actividades extractivas no energéticas de conformidad con los requisitos de Natura.2000*. Luxemburgo. Luxemburgo.
- Unión Europea UE. (1993). *Directiva 93/67/CEE por la que se fijan los principios de evaluación del riesgo, para el ser humano y el medio ambiente, de las sustancias notificadas de acuerdo con la Directiva 67/548/CEE del Consejo*.
- Unión Europea UE. (1996a). *Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) 1488/94 on risk assessment for existing substances. Parts I, II, III and IV. Document ISBN 92-827-8011-2*.
- United States Environmental Protection Agency USEPA. (2001). An overview of risk assessment and RCRA. EPA530-F-00-032: Washington DC. *Solid waste and Emergency Response*.
- United States Environmental Protection Agency: USEPA. (1999). Probit Analysis Program, Software 1.5. EUA. Obtenido de <http://www.epa.gov/eerd/stat2.htm#tsk>.

- USEPA. (1994a). *Short Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Marine and Estuarine Organisms, 2nd ed.* Cincinnati, Report EPA 600/4-91/003.
- USEPA. (1994b). *Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving water to freshwater organisms, 3rd ed.* EPA/600/4-91/002. *Technical Report. Washington DC.* Washington DC: Technical Report.
- USEPA. (1997). Guiding principles for Monte Carlo analysis (EPA/630/R-97/001). *US Environmental Protection Agency, Washington, DC.*
- USEPA. (1998). *Guidelines for Ecological Risk Assessment. Risk Assessment Forum.* U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC. EPA/630/R-95/002F.
- Van Dijk, J. (2000). *Widening Information Gaps and Policies of Prevention.* In: K. Hacker & J. van Dijk (Eds.) *Digital Democracy, Issues of Theory and Practice.* London, Thousand Oaks, New Delhi: Sage.
- Vega, M. L. (2005). *Hacia la sostenibilidad Ambiental del Desarrollo, Construcción de Pensamiento Ambiental practico a través de una política de gestión ambiental sistémica* (Primera Edición ed.). (Universidad Nacional de Colombia:IDEA, Ed.) Bogotá: ECOE Ediciones.
- Vega, M. L. (2011). Parametrización sistémica de la dimensión ambiental. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. (U. N. Colombia, Ed.) *Revista Ingeniería e Investigación.*

- Vermerie, T. G., Jager, D. T., Bussian, B., Devillers, J., Den Hann, K., Hansen, B., . . . Van Der Zandt, P. T. (1997). European Union System for the Evaluation of substances (EUSES). *Principles and structure. Chemosphere.*, 34, 1823-1836.
- Wassink, B., & Dreisinger, D. (1996). Total Cyanide Analysis. *University of British Columbia*, 1-5.
- Whitehouse, P., Crane, M., Redshaw, C. J., & Turner, C. (1996). Aquatic toxicity tests for the control of effluent discharges in the UK- the influence of test precision. *Ecotoxicology*. 5, pp 155-168. *Ecotoxicology.*, 5, 155-168.
- Wotruba, H., Hruschka, F., Hentschel, T., & Priestel, M. (1998). Manejo ambiental en la pequeña Minería. *MEDMIN-COSUDE*, 155.
- Yáñez, T. J., Vargas, A. A., García, P. H., & Pedraza, R. E. (2005). *Revista de Metalurgia*, 41, 116-125.



ANEXOS

ANEXO 1

EFLUENTES MINEROS



ANEXO 2

TOMA DE EFLUENTES MINEROS EN POZA DE TRATAMIENTO.



ANEXO 3

TOMA DE RELAVES MINEROS



ANEXO 4

ANÁLISIS ECOTOXICOLÓGICOS



Centro de Investigaciones Avanzadas y Formación Superior
en Educación, Salud y Medio Ambiente

"investigación para el desarrollo y la calidad de vida"

INFORME DE ANÁLISIS ECOTOXICOLÓGICOS

- **Solicitud del cliente:** René Germán Sosa Vilca. Estudiante del Programa de Doctorado (Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente: Escuela de Posgrado – Universidad Nacional del Altiplano, Puno).
- **Clasificación de muestra:** efluentes mineros, relaves mineros.
- **Tipo de análisis ecotoxicológicos:** cianuro libre, cianuro disociable con ácido débil (WAD), y concentración de toxicidad letal aguda (CL₅₀) por exposición a cianuro libre en efluentes.
- **Fecha de recepción para análisis:** 03 de febrero de 2016.
- **Fecha de entrega del resultado:** 03 de marzo de 2016.

Consideraciones técnicas

- **Muestra recolectada:** por el cliente.
- **Condiciones de transporte de las muestras:** conservación natural.
- **Método de análisis:** Determinación de cianuro libre (método de nitrato de planta). Determinación de cianuro disociable con ácido débil (WAD). Concentración de toxicidad letal aguda (CL₅₀): Organización Europea para la Cooperación y el Desarrollo. OECD. 2004. Earthworm reproduction test (*Eisenia foetida/Eisenia andrei*). Guidelines for testing of chemicals. No 222. Paris.

código de laboratorio	código de muestra	resultados
0221-4	MAe	0.153* / 0.146**
0222-5	MAr	0.046* / 0.026**
0345-1	MAe-CL ₅₀	0.078 ppm
0346-1	MAr- CL ₅₀	0.016 ppm

Legenda: * periodo de estiaje lluvia, ** periodo de lluvia

Nota: El documento presente está referido a la categoría **ficha de cortesía**, por lo que no se refiere toda información que caracteriza el modelo de cliente por ficha de costo.

Página 01/1



Jr. José Franco N° 154 – Cercado Puno – Perú.
Teléf.: +51 – 971833575
Email: dirección.general@centroamtawi.org
www.centroamtawi.org
Centro Amtawi

