



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E  
INGENIERÍA METALÚRGICA**

**TESIS DOCTORAL**

**DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO  
PARA LA ELIMINACIÓN DE CIANURO DE  
AGUAS RESIDUALES DE MINA**

**BEGOÑA FERNÁNDEZ PÉREZ**

**2007**



## **Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

**Begoña Fernández Pérez**

**ISBN: 978-84-694-5579-1**

**Depósito Legal: AS.00487-2011**

<http://www.tesisenred.net/handle/10803/31849>

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



A mi madre



## **AGRADECIMIENTOS.**

La realización de una tesis doctoral es un trabajo de envergadura que no es posible sin el concurso de muchas voluntades. A lo largo de todo el proceso he contraído deudas de gratitud con muchas personas a las que me gustaría expresar, desde estas páginas, mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar quiero dar las gracias a mi director, Don José Pedro Sancho Martínez, Catedrático de Metalurgia, por el esfuerzo y la dedicación que le ha supuesto la supervisión de este trabajo. Le agradezco sinceramente, no sólo sus comentarios y aportaciones, sino también su confianza.

Especial mención quiero hacer a las doctoras Purificación García Coque y Julia Ayala Espina, por haberme acompañado durante todo el desarrollo de esta tesis, ayudándome con sus conocimientos, su buena voluntad, paciencia y cordialidad, que siempre me mostraron aún cuando con mis requerimientos les aparté de su trabajo.

También, quiero manifestar mi reconocimiento a todo el personal en general del Departamento y todas las personas que en uno u otro momento me han ayudado de manera desinteresada. Quiero agradecer muy especialmente, a Manuel Fernández López, por su ayuda en los ensayos de laboratorio para hacer realidad este trabajo, pero sobre todo, por el trato tan entrañable que me ha dispensado siempre que lo necesité, haciéndome sentir que siempre podía contar con él.

Agradezco a la empresa Río Nancea Gold Mines, S.A. su colaboración aportando el material necesario para el desarrollo del trabajo en laboratorio y especialmente a su presidente, Don Alberto Lavandeira, por haber confiado en el proyecto permitiendo desarrollar una planta piloto en las instalaciones de la empresa.

Quiero dar las gracias a Don Carlos Luque Cabal por su apoyo en la redacción de esta tesis y su inestimable ayuda en el capítulo de geología, asesorándome, facilitándome bibliografía, revistas y todo tipo de información.

Por último desde lo más profundo de mi corazón, quiero agradecer a mi familia todo el amor, apoyo y comprensión que me han brindado. A mis padres, muy especialmente, quiero agradecerles el haberme dado oportunidades que ellos no tuvieron. A mi padre, que aunque no pueda estar conmigo, se que estará orgulloso de mi, y a mi madre, a quien dedico esta tesis, por su comprensión, apoyo y paciencia durante todos estos años. A mi marido y mi hija agradecerles su cariño y apoyo incondicional, sin el cual no habría sido capaz de concluir este trabajo y a todos pedirles, una vez más, perdón por las ausencias y los malos humores que esta tesis les ha impuesto.



## ÍNDICE

ÍNDICE DEL DOCUMENTO.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	x

## ÍNDICE DEL DOCUMENTO

CAPÍTULO 0.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
CAPÍTULO 1.- BREVE HISTORIA DEL ORO .....	4
1.1.- INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO .....	4
1.2.- EL ORO: HISTORIA Y ECONOMÍA.....	8
1.2.1.- Hitos recientes en la historia del oro.....	10
1.3.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL ORO.....	13
CAPÍTULO 2.- LA MINERÍA DEL ORO EN ASTURIAS .....	18
2.1.- INTRODUCCIÓN .....	18
2.2.- LA EXPLOTACIÓN MINERA DE RÍO NARCEA GOLD MINES S.A. ....	22
2.2.1.- <i>El cinturón de oro del río Narcea</i> .....	32
2.2.2.- <i>El cinturón de oro de Salave</i> .....	34
CAPÍTULO 3.- LOS COMPUESTOS CIANURADOS.....	36
3.1.- INTRODUCCIÓN .....	36
3.2.- TERMINOLOGÍA.....	37
3.3.- COMPUESTOS DERIVADOS DEL CIANURO .....	42
3.3.1.- Cianato (OCN <sup>-</sup> ).....	42
3.3.2.- Tiocianato (SCN <sup>-</sup> ).....	44
3.3.3.- Amonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ).....	46
3.4.- PRESENCIA DEL CIANURO EN LA NATURALEZA .....	49
3.5.- PRODUCCIÓN, MANIPULACIÓN Y USOS DEL CIANURO.....	50
3.5.1.- Producción .....	50
3.5.2.- Manipulación .....	53
3.5.3.- Usos militares del cianuro .....	54
3.5.4.- Usos insdustriales del cianuro.....	56

CAPÍTULO 4.- EL CIANURO EN LA MINERÍA DEL ORO .....	58
4.1.- INTRODUCCIÓN .....	58
4.2.- HISTORIA DEL USO DEL CIANURO EN MINERÍA .....	58
4.2.1.- <i>Reacciones del cianuro con el cobre y con el hierro</i> .....	62
4.3.- ACCIDENTES EN MINERÍA .....	66
4.4.- EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ORO DE LA PLANTA “EL VALLE” (BOINÁS).....	70
4.4.1.- <i>Proceso de cianuración</i> .....	74
4.4.2.- <i>Factores que influyen en el proceso de cianuración</i> .....	76
 CAPÍTULO 5.- TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN UN PROCESO DE CIANURACIÓN .....	 80
5.1.- INTRODUCCIÓN .....	80
5.2.- RECICLADO .....	80
5.3.- EL PROCESO AVR PARA LA RECUPERACIÓN DEL CIANURO .....	81
5.4.- PROCESOS DE DESTRUCCIÓN.....	83
5.4.1.- <i>Dilución</i> .....	84
5.4.2.- <i>Degradación natural</i> .....	84
5.4.2.1.- <i>Volatilización</i> .....	85
5.4.2.2.- <i>Adsorción por diversas fases minerales</i> .....	87
5.4.2.3.- <i>Degradación fotolítica</i> .....	87
5.4.2.4.- <i>Otros mecanismos naturales</i> .....	88
5.4.3.- <i>Oxidación química</i> .....	91
5.4.3.1.- <i>Tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	91
5.4.3.2.- <i>Tratamiento con “Ácido de Caro” (Caro’s Acid)</i> .....	93
5.4.3.3.- <i>Tratamiento con UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	95
5.4.3.4.- <i>Tratamiento con O<sub>3</sub></i> .....	96
5.4.3.5.- <i>Tratamiento por cloración</i> .....	99
5.4.3.6.- <i>Proceso INCO</i> .....	101
5.4.4.- <i>Precipitación</i> .....	106

5.4.5.- Biodegradación .....	106
5.4.5.1.- Oxidación biológica asistida .....	107
5.4.6.- Otros métodos.....	112
5.4.6.1.- Ultrasonidos .....	112
5.4.6.2.- Métodos físicos .....	112
5.4.6.3.- Métodos de complejación .....	114
5.4.6.4.- Métodos de adsorción.....	118
CAPÍTULO 6.- APLICACIÓN DEL PERMANGANATO POTÁSICO COMO AGENTE OXIDANTE PARA SOLUCIONES RESIDUALES CIANURADAS .....	120
6.1.- INTRODUCCIÓN .....	120
6.2.- PRINCIPIOS TEÓRICOS.....	121
6.2.1.- Oxidación de complejos cianurados con permanganato potásico 125	
6.2.1.1.-Comportamiento del cianuro durante el proceso de oxidación con Permanganato Potásico. Resumen teórico .....	126
6.2.1.2.- Efectos del ión cúprico como catalizador durante el proceso de oxidación .....	128
6.2.1.3.- La reacción global de oxidación .....	129
6.2.1.4.- Reacción del permanganato con distintos cianuros ..	130
6.3.-EXPERIENCIAS DE LABORATORIO Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	131
6.3.1.- Experiencias en un laboratorio situado en las instalaciones de la planta “El Valle”.....	138
6.3.1.1.- Otros ensayos complementarios realizados.....	145
6.3.2.- Conclusiones tras las experiencias de laboratorio.....	152
6.4.- ENSAYOS EN PLANTA PILOTO.....	153
6.4.1.- Diseño y construcción .....	153
6.4.2.- Ensayos realizados y discusión de los resultados .....	157
6.5.- CONCLUSIONES Y PROPUESTA DE UNA POSIBLE INSTALACIÓN ..	170

6.5.1.- Propuesta de una posible instalación.....	172
CAPÍTULO 7.- BIBLIOGRAFÍA .....	174
ANEJO 1.- HOJA DE SEGURIDAD DEL PERMANGANATO POTÁSICO.....	185
ANEJO 2.- ANÁLISIS Y MONITORIZACIÓN DEL CIANURO.....	188
ANEJO 3.- PROPUESTA DE UNA POSIBLE INSTALACIÓN DE TRATAMIENTO.PRESUPUESTO Y PLANOS .....	193

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1. Evolución de la cotización del oro en el año 2006 .....	13
Figura 1.2. Vista de roca horadada por agua (Begega) .....	14
Figura 1.3. Zona de arrastre de materiales en Begega .....	14
Figura 2.1. Localización geológica de la Zona Cantábrica .....	19
Figura 2.2. Situación de los principales indicios de oro en Asturias .....	25
Figura 2.3. Jaspes y Brechas jasperioides en los afloramientos de El Valle.....	26
Figura 2.4. Proyecto Río Narcea. Diagrama general .....	28
Figura 2.5. Vista general de la explotación de Río Narcea .....	31
Figura 2.5. Cabalgamiento alpino.....	33
Figura 3.1. Vista microscópica de los cristales de cianuro en formación .....	37
Figura 3.2. Concentraciones de $CN^-$ y de HCN en equilibrio.....	39
Figura 3.3. Porcentaje de Cianuro de Sodio producido usado en minería .....	51
Figura 3.4. Briquetas de NaCN .....	52
Figura 3.5. Concentración de $CN^-$ y de HCN en agua según el pH.....	53
Figura 3.6. Usos industriales del cianuro durante el año 2001 .....	57
Figura 4.1. Vista de un tanque de lixiviación cianurada (Planta El Valle).....	60
Figura 4.2. Recorrido del derrame de Baia Mare .....	67
Figura 4.3. Rivera del río Tisza .....	68
Figura 4.4. Vista de la planta de tratamiento El Valle (Boinás) .....	72
Figura 4.5. Vista de la etapa de fundición (Planta El Valle).....	73
Figura 4.6. Diagrama Eh-pH Au-H <sub>2</sub> O-CN- .....	78
Figura 4.7. Procesos de tratamiento (Planta El Valle).....	79
Figura 5.1. Procesos de degradación natural del cianuro .....	90
Figura 5.2. Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del Proceso INCO.	103

Figura 6.1. Curva de solubilidad en agua del permanganato potásico dependiendo de la temperatura.....	124
Figura 6.2. Variación de la proporción de permanganato en solución, con el pH.....	126
Figura 6.3. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-CN- H <sub>2</sub> O a 25 °C.....	134
Figura 6.4. Diagrama de complejos de cobre frente a pH.....	135
Figura 6.5. Vista de los reactores preparados para los análisis en el laboratorio de la mina.....	139
Figura 6.6. Vista del espectrofotómetro durante una medida en el laboratorio de la mina.....	140
Figura 6.7. Esquema general de la planta piloto.....	154
Figura 6.8. Cuadro eléctrico para la instalación de bomba y agitador .....	155
Figura 6.9. Tanque y bomba dosificadora de permanganato.....	156
Figura 6.10. Vista general de la planta piloto .....	157
Figura 6.11: Vista superior del tanque mezclador durante el proceso de detoxificación.....	158
Figura 6.12: Vista superior de la planta piloto.....	162
Figura 6.13: Esquema general de la planta piloto con el nuevo reactor.....	166
Figura 6.14.- Vista de la planta piloto con reactor preparado.....	167
Figura 6.15.- Tanque de sulfato de cobre.....	170

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.I. Reservas de Au en el cinturón del Río Narcea.....	34
Tabla 3.I. Tabla de complejos cianurados .....	42
Tabla 3.II. Propiedades químicas, físicas, medioambientales y biológicas de los cianuros.....	48
Tabla 3.III. Concentración de cianuro en plantas .....	50
Tabla 5.I. Comparación de los procesos de tratamiento de cianuro.....	84
Tabla 5.II. Resumen de procesos de oxidación.....	105
Tabla 5.III. Vías de degradación de compuestos cianurados, los microorganismos responsables y la reacción relevante.....	111
Tabla 6.i. Análisis medio de metales comunes en el agua del A.P, del D.S. y del D.I.....	132
Tabla: 6.II. Resultados del tratamiento de las aguas del D.S., del D.I. y A.P. con distintas cantidades de permanganato potásico.....	136
Tabla: 6.III. Resultados del tratamiento de las aguas del D.S., del D.I. y A.P. con distintas cantidades de permanganato potásico.....	137
Tabla 6.IV. Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con baja dosificación de permanganato. Ensayo 1.....	160
Tabla 6.V. Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con baja dosificación de permanganato. Ensayo 2.....	160
Tabla 6.VI. Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con valores medios de dosificación de permanganato .Ensayo 3.....	161
Tabla 6.VII. Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con valores medios de dosificación de permanganato. Ensayo 4.....	161

Tabla 6.VIII. : Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con dosificaciones elevadas. Ensayo 5.....	162
Tabla 6.IX: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato. Ensayo 6.....	163
Tabla 6.X: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato. Ensayo 7.....	164
Tabla 6.XI: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con variación en la velocidad de agitación.....	164
Tabla 6.XII: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con aire soplado por la parte inferior del tanque.....	165
Tabla 6.XIII: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato y agitador intermedio.....	167
Tabla 6.XIV : Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato y agitador intermedio.....	168

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 6.1: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un Agua de Proceso con contaminación inicial baja por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.....	140
Gráfica 6.2: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un Agua de Proceso previamente tratada con permanganato, por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.....	142
Gráfica 6.3: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un agua procedente del tanque CIL, muy contaminada, por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.....	143
Gráfica 6.4.: Evolución en el tiempo del CN y Cu presentes en un agua tratada con una relación en peso de permanganato a cianuro inicial igual a 1.....	144
Gráfica 6.5: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados del agua a valores de pH 11 y 12.....	146
Gráfica 6.6 : Medida de las ppm de oxígeno presentes en el agua de tratamiento sometida a dos velocidades de agitación distintas.....	147
Gráfica 6.7: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un agua acondicionada y sin acondicionar por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.....	149
Gráfica 6.8.: mV redox en función del tiempo para distintas cantidades de catalizador añadidos a la solución.....	150
Gráfica 6.9: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados en el tiempo de un agua catalizada con 100 y 1000 ppm de CuSO <sub>4</sub> y a la que se le añade KMnO <sub>4</sub> en una relación de 3,92 mg por cada mg de CN inicial.....	152



## **CAPÍTULO 0.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.**

Son pocos los metales que se encuentran en la naturaleza en estado puro, sino combinados químicamente con otros elementos, en los minerales. Su producción va a depender de la posibilidad de extraerlos, mediante procedimientos adecuados, del compuesto de que forman parte. El procesamiento a gran escala de las menas para obtener los metales libres, recibe el nombre de *Metalurgia*.

La historia de los metales y su conocimiento por el hombre es la historia misma del desarrollo de la humanidad. Durante siglos, mientras los hombres utilizaban en su vida cotidiana objetos de piedra, hueso o madera, los metales nativos, es decir, los que se encuentran en la naturaleza en estado puro, como ocurre con el oro y la plata, se empleaban ya en la fabricación de pequeños objetos con fines decorativos. Pero es a finales del siglo IV a. de C. cuando los metales empiezan a ser fundidos y forjados, desarrollándose un milenio más tarde, la metalurgia del oro, plata, cobre, plomo, y estaño.

Centrándonos en el caso concreto del oro, de todos los procesos de obtención y purificación que se pusieron en marcha, el método de lixiviación cianurada desarrollado a finales del siglo XIX, es el que ha resultado ser más eficaz. A pesar de que su aplicación conlleva la utilización de compuestos cianurados y la generación de subproductos derivados de dichos compuestos que resultan peligrosos tanto para el medioambiente como para el hombre, los porcentajes de extracción del metal precioso resultan tan elevados que lo han convertido en el procedimiento más empleado hoy en día en las diferentes explotaciones mineras auríferas.

En esta memoria, y tras realizar un resumen previo de los distintos métodos existentes actualmente en el mercado para el tratamiento de las aguas residuales generadas durante el proceso de lixiviación cianurada anteriormente



señalado, se estudia la posibilidad de la aplicación de un método de descontaminación alternativo a los ya existentes, basado en la oxidación con permanganato potásico. Para verificar la validez del método propuesto, el estudio se realizó con agua residual procedente de una empresa minera en activo.

El trabajo de investigación propiamente dicho tiene la siguiente estructura:

**CAPÍTULO 1.- BREVE HISTORIA DEL ORO.** Características que han convertido al oro en el rey de los metales, su forma de aparición, una breve reseña histórica, y su evolución y producción.

**CAPÍTULO 2.- LA MINERÍA DEL ORO EN ASTURIAS.** Descripción de la minería del oro en Asturias, con especial mención de las explotaciones llevadas a cabo por la empresa Río Narcea Gold Mines S.A.

**CAPÍTULO 3.- LOS COMPUESTOS CIANURADOS.** Descripción de los principales compuestos cianurados; clasificación, propiedades, presencia en la naturaleza, producción, manipulación y usos.

**CAPÍTULO 4.- EL CIANURO EN LA MINERÍA DEL ORO.** Descripción detallada del uso del cianuro en la lixiviación cianurada: fases del proceso, soluciones generadas, accidentes recientes. Se realiza un estudio más amplio de las características del proceso empleado en la planta de El Valle (Belmonte)

**CAPÍTULO 5.- TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN UN PROCESO DE CIANURACIÓN.** Recopilación de las distintas tecnologías más usadas históricamente, prestando especial interés a sus fundamentos físico-químicos.



**CAPÍTULO 6.- DESARROLLO EXPERIMENTAL: ENSAYOS EN LABORATORIO Y DESARROLLO DE UNA PLANTA PILOTO.**  
Se realiza una breve descripción de las propiedades y usos del permanganato potásico, haciendo especial incidencia en su comportamiento frente a los compuestos cianurados. Posteriormente, se realiza un resumen de los ensayos y resultados obtenidos en laboratorio. A partir de dichos resultados, se desarrolla una planta piloto, incluyendo una breve descripción de su diseño, así como de los ensayos y resultados obtenidos, interpretación de los mismos y conclusiones.

**CAPÍTULO 7.- RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

**ANEJO 1.- HOJA DE SEGURIDAD DEL PEMANGANATO POTÁSICO**

**ANEJO 2.- ANÁLISIS Y MONITORIZACIÓN DEL CIANURO**

**ANEJO 3.- ESTUDIO ECONÓMICO DE UNA POSIBLE PLANTA INDUSTRIAL**



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

"Y el oro de esa tierra es bueno."

Génesis 2:12



## CAPÍTULO 1.- BREVE HISTORIA DEL ORO.

### 1.1.- INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.

Los albores del reconocimiento de los metales por parte del hombre tiene lugar en la Edad de Cobre (IV-III milenio a. C.) con la utilización de dicho metal en la fabricación de determinados instrumentos. El hallazgo y utilización de la aleación del estaño y el cobre, marca la llegada de la Edad del Bronce en el II milenio a. C., acompañada de los primitivos estadios de organización urbana, descubriéndose finalmente el hierro en la que pasó a denominarse Edad del Hierro con la culminación de dicho milenio.

Son pocos los metales que se encuentran en la naturaleza en estado nativo, presentando una morfología como de *pepitas*, *hilos* o *escamas*; así ocurre preferentemente con el oro y la plata; baste señalar que la propia palabra *metal* deriva de un vocablo griego que significa *buscar*, *procurar*. Desde luego, no es necesario decir que los nativos fueron los primeros metales que el hombre encontró libres en la naturaleza.

La metalurgia, es decir, el procesamiento a gran escala de los minerales metálicos para obtener los metales libres, surge como consecuencia de la necesidad de extraer los metales elementales a partir de los minerales que los contienen y no depender del hallazgo de *pepitas* de los mismos. Este paso debió de ocurrir alrededor del año 4.000 a. de C. en Mesopotamia logrando, en un primer momento, obtener el cobre a partir de minerales carbonatados y sulfurados. Posteriormente, se fueron reduciendo otros metales: plomo, hierro, etc., lo que favoreció el traslado de la Metalurgia desde su origen mesopotámico hacia Europa.

En el caso concreto del oro y gracias a su nobleza y escasez, se ha convertido en la recompensa y deseo de posesión para todos los países, culturas y épocas, transformándose en el símbolo de la perfección. Causante de



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

numerosas disputas y guerras, ningún otro metal ha generado tanta miseria y, a la vez, proporcionado enormes ventajas a quienes lo poseen.

Este halo de mito y misterio que lo rodea impulsó una carrera imparable por obtenerlo. Gracias a este afán, se desarrollaron innumerables procesos para lograr su extracción a partir de sus menas. De este modo, a medida que los yacimientos se iban volviendo más difíciles de explotar, se desarrollaban y perfeccionaban operaciones de extracción cada vez más efectivas.

Debido al carácter tan variable del mercado de oro mundial, actualmente son rentables explotaciones que resultarían inviables económicamente en épocas no muy lejanas mientras que se han clausurado otras que han sido explotadas durante siglos. En concreto en España, con el cierre de los históricos yacimientos de Cerro Colorado (Río Tinto) y Tarsis en Huelva durante el año 2001, desaparece toda la minería tradicional del oro en nuestro país. Mientras, no hacía muchos años que se retomaron antiguas explotaciones en Asturias, como ocurrió en Salas y Belmonte, a las que quizás suceda Salave.

Por otra parte, en paralelo al progreso obtenido con los procesos de extracción, se generaron una serie de subproductos no deseados por su alto potencial contaminante. La sociedad actual ha ido evolucionando hacia una toma de conciencia real de los grandes problemas medioambientales que esto implicaba, creciendo de este modo una gran preocupación social contraria a las empresas responsables de la utilización de dichos compuestos químicos dañinos.

El método más reciente de lixiviación cianurada, gracias al que se consigue extraer el oro de menas pobres (1- 2 g por tonelada) con rendimientos cercanos al 90%, resulta ser el más efectivo de todos los desarrollados hasta ahora y por ello es el más utilizado a nivel mundial, combinado a veces con operaciones de gravimetría y flotación así como con procesos pirometalúrgicos y de afino.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Es precisamente el empleo de cianuro, - compuesto altamente tóxico -, así como los subproductos generados durante el proceso de extracción, - sobretudo en forma de aguas residuales con elevados contenidos en cianuros de metales pesados -, lo que ha dado lugar a una enorme desconfianza en la opinión pública hacia el empleo de este tipo de plantas industriales.

Hasta el año 2006, Río Narcea Gold Mines S.A. era la única empresa que extraía oro en España en los yacimientos asturianos de El Valle, Carlés, La Brueva y Godán, con unas reservas aproximadas de 30 toneladas y una producción anual de unos 6.000 Kg/Au. Esta sociedad, además, ha investigado detalladamente el yacimiento de Salave, para el que se han evaluado unas 50 toneladas de oro extraíble. El proyecto está paralizado actualmente por serios problemas administrativos.

Al igual que el resto de compañías auríferas, Río Narcea Gold Mines S.A. invierte un elevado porcentaje de su presupuesto en programas de seguridad y protección medioambiental, asegurando de este modo la ausencia de vertidos contaminantes. Pero los últimos desastres ocurridos, sobre todo los de Omai en Guayana y Baia Mare en Rumanía, han puesto en el ojo del huracán a las empresas mineras consumidoras de cianuro.

En este contexto surge el presente trabajo, con el objetivo de encontrar un método alternativo a los ya existentes para la destoxificación de los subproductos generados durante la lixiviación y almacenado en las balsas de contención. Se pretende alcanzar o superar los límites, cada vez más restrictivos, que las autoridades mineras y medioambientales imponen a este tipo de productos, y que en la actualidad no resultan viables económicamente para las empresas con la metodología existente. Se busca conseguir así una clausura segura de las instalaciones, eliminando el riesgo que implica el almacenamiento de estos residuos, tanto porque las impermeabilizaciones utilizadas no sean totalmente eficaces, como por un mal manejo o un accidente inesperado.



## 1.2.-EL ORO: HISTORIA Y ECONOMÍA.

Gracias a su belleza y sus peculiares propiedades físicas y químicas, el oro ha alcanzando una importante influencia en la historia económica y cultural del hombre. Conocido como el rey de los metales, ha recibido diferentes nombres tales como: *chrysos* en griego, *zahab* en hebreo, *alzahab* (pronunciada como Dhabab) en árabe, *zar* en fariseo. Los antiguos egipcios lo llamaron *nub*, de aquí que denominaran Nubia a la región del norte de Sudán de donde lo extraían. La palabra inglesa *gold*, probablemente derivada del sánscrito *jval* que significa brillar, o la raíz *ghel* = *gelb*, del viejo alemán, significa amarillo. La denominación francesa *or*, la italiana y española *oro*, y la portuguesa *ouro* provienen del latín *aurum*, de donde se deriva el símbolo químico del elemento, Au. Todos estos nombres por los que ha sido conocido el metal, poseen en común su significado etimológico: lustre, brillo, fino color.

Este metal precioso aparece habitualmente en la mitología rodeado de misterio alentando así, aún más, su valor. Quizás entre las leyendas más conocidas se encuentra la del Rey Midas, el cual cegado por su avaricia, anheló que todo lo que tocara se convirtiese en oro; al darse cuenta de las fatales consecuencias de su deseo rogó al Dios Baco le revocara la gracia concedida. Fue a su vez famosa la fábula de El Dorado, en la que se cuenta cómo un mandatario indio, tras cubrir su cuerpo con polvo de oro en un festival, acaudilló con éxito la rápida conquista del territorio sudamericano. Sin olvidar también la referencia al oro Pipilika, (palabra sánscrita referida a las hormigas) obtenida de un antiguo texto de este origen, en el que se relata cómo estos insectos recogían y acumulaban partículas de oro ("*pipilika*" es la palabra sánscrita para las hormigas) para obsequiar al rey de la India.

Al igual que ocurre en la mitología, existen abundantes referencias al metal en la Biblia, (en concreto 483 referencias), que ponen de manifiesto su importancia en la vida cotidiana de los primeros tiempos como imagen de riqueza, poder y pureza. En el Antiguo Testamento aparecen reseñas aludiendo sobretodo a su



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

maleabilidad y ductilidad: “Y golpearon el oro para convertirlo en láminas, y lo cortaron en hilos, para trabajarlo en azul, y en el púrpura, y en el escarlata, y en el fino lino, con trabajo mañoso” (Éxodo 39,3). Son significativos los episodios como el del Becerro Dorado fundido por Aarón con los aretes de las mujeres y alrededor del que bailaban los israelitas en alabanza provocando que Moisés rompiera las Tablas de la Ley o la referencia al hecho de que Salomón trajo el oro, la plata y el marfil en naves desde Tharsis (Huelva) (1ª de Reyes; 10, 22). Aunque también se señalan en la Biblia el metal precioso trasladado de Ophir (Arabia) y el de la región Mahd adh Dhahab (que significa *Cuna de oro*) donde existía una mina situada entre la Meca y Medina, en el actual Reino de Arabia Saudita. Estudios arqueológicos recientes revelaron que oro, cobre y plata fueron recuperados de esta región durante el reinado del rey Salomón (961-922).

En diversos yacimientos arqueológicos se han encontrado restos que ponen en evidencia el hecho de la utilización del oro en joyas y pequeñas figuras ya en el Neolítico. A partir del siglo II a. de C. comenzó a emplearse como patrón de intercambio en forma de lingotes y discos sellados. No obstante, algunas áreas explotadas (como los de Nubia (Egipto), Tarsis y la India) se agotaron o abandonaron con rapidez, por lo que las monedas de oro fueron más bien escasas, a excepción de las que fabricaban los persas y macedonios.

El Imperio romano fue también deficitario del preciado metal, a cuya búsqueda dedicaron gran parte de sus esfuerzos y conquistas como ocurrió con nuestro país, mientras que árabes y bizantinos pudieron seguir acuñando moneda. Los depósitos que mostraron oro libre visible, se trabajaron en los tiempos de la dominación romana, por el bajo coste de mantenimiento de los esclavos, convictos, y prisioneros de guerra que fueron asignados por la autoridad a los aluviones y minas de oro. Hacia el s. XIII y durante toda la Edad Media, algunos países centro-europeos acuñaron de nuevo monedas de oro (ducados y florines, principalmente), adquiriendo el metal de las minas de Sudán y de Guinea, pero su relativa escasez hizo que fueran más abundantes las monedas



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

de plata.

Con estos antecedentes, no resulta sorprendente que el hombre desde antiguo, ante la importancia que confería a este metal, pretendiese convertir otras sustancias en oro. Al agente capaz de realizar esta transformación era conocido como *Piedra Filosofal*, y hacia su hallazgo encaminaron sus pasos los alquimistas. Además de sus poderes para hacer mutar la naturaleza de los elementos, se le concedía la propiedad de la inmortalidad y longevidad. Pero si bien el origen de la alquimia es oscuro y, obviamente, sus resultados muy limitados, sus practicantes, en sus ilusionantes intentos de transformación de los metales base en oro y de conseguir la prolongación de la vida, contribuyeron grandemente al desarrollo de la química moderna y por tanto de la metalurgia. En palabras del filósofo inglés Francis Bacon (1561- 1626) *“La alquimia puede ser comparada con el hombre que dijo a sus hijos que les había dejado enterrado oro en alguna parte de su viñedo, pero ellos, tras cavar, no encontraron el oro, pero tras haber dado forma a las raíces de las viñas, obtuvieron una abundante cosecha. Por lo tanto, la búsqueda y el esfuerzo para conseguir el oro trajo a la luz numerosos inventos y experimentos muy instructivos”*.

### **1.2.1- Hitos recientes en la historia del oro.**

A raíz del descubrimiento de América se estableció un flujo extraordinario del metal precioso gracias precisamente a España, que pasó entonces a tener un papel de considerable relevancia en el comercio del metal y en la economía europea. Pero fue el posterior hallazgo de nuevos yacimientos (California, Australia y Sudáfrica, entre otros) lo que hizo aumentar la producción de oro hasta situarlo en un lugar privilegiado entre todos los metales a principios del s. XIX, lo que favoreció que hacia finales de dicho siglo, Gran Bretaña adoptara el patrón oro para sustentar su moneda.

Durante la 1ª Guerra Mundial (1914-1918), los países europeos gastan durante



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

el conflicto el equivalente a unos 220.000 millones de €, mucho más dinero de lo que tenían en sus respectivos bancos centrales. Las economías europeas quedan arruinadas, especialmente la alemana, saliendo de este conflicto particularmente victoriosa la economía norteamericana. De este modo, los bancos europeos pasaron a tener reservas mixtas de oro más dólares americanos hasta que, en 1929, tiene lugar el denominado "crash" de la bolsa de Nueva York, provocando el caos en la economía mundial.

En 1933, con el presidente norteamericano Franklin D. Roosevelt se inicia la recuperación de la economía americana con el programa New Deal, que tiene también repercusiones muy favorables en el resto de los países al fijar una convertibilidad directa entre el dólar americano y el oro: 1 onza = 35 US\$. Al mismo tiempo, se crea el mayor depósito de lingotes del mundo: Fort Knox, aunque el oro metal no se puede comercializar directamente en el mercado norteamericano.

En la década de los años 60, los países europeos ya están recuperados (o en franca recuperación) de los estragos sufridos durante la 2ª Guerra Mundial (1939-1945), por lo que algunos países empiezan a exigir una convertibilidad directa entre sus reservas en dólares y el oro, pero Estados Unidos carece del suficiente respaldo en oro como para asegurarla.

Finalmente, en 1971, el presidente norteamericano Richard M. Nixon decide liberalizar el sistema y, en 1975, 1 onza de oro se cotiza ya a 200 US\$ en el mercado internacional.

A finales de la década de los años 70, se produce un gran número de incertidumbres en la política internacional. Quizás la más destacable es el estallido del conflicto de Camboya y el triunfo de la revolución islámica en Irán. De este modo, en el año 1980 se llega a valores record de 800 US\$/onza, lo cual trae como consecuencia una nueva *fiebre del oro* (más importante en términos económicos que la de 1849 en California). Esta situación provoca un



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

profundo cambio en la política de muchas compañías mineras que se lanzan hacia la prospección del oro. Los yacimientos antes considerados subeconómicos, ahora se vuelven rentables. Se pueden explotar con leyes tan bajas como de 1 g/t de tal modo que yacimientos epitermales de metales preciosos, no considerados de interés hasta los años 70, comienzan a ser explorados.

Hoy en día la situación ha cambiado. Las estrategias económicas no son las de antes, ya no se asegura la convertibilidad de una moneda en términos de las reservas en oro. Pero aún así, el valor del metal aumenta con cada crisis política o vaivén de la economía mundial. La ocupación de Irak por tropas internacionales (en el año 2004), ha devuelto de nuevo al oro a la cabeza de las cotizaciones en las bolsas internacionales (Fig 1.1), por lo que las grandes compañías mineras continúan investigando posibles explotaciones a lo largo y ancho de todo el mundo.

David Hume, prestigioso economista que vivió y trabajó a mediados del siglo XVIII, se refirió al oro como *“el aceite que permite que el movimiento de las ruedas del comercio sea más suave y fácil”*. Como sugiere Hume, las propiedades intrínsecas del oro se prestan fácilmente para las transacciones comerciales diarias. Se trata de un metal que no se deteriora con la manipulación ni con el paso del tiempo; en otras palabras, es muy duradero.

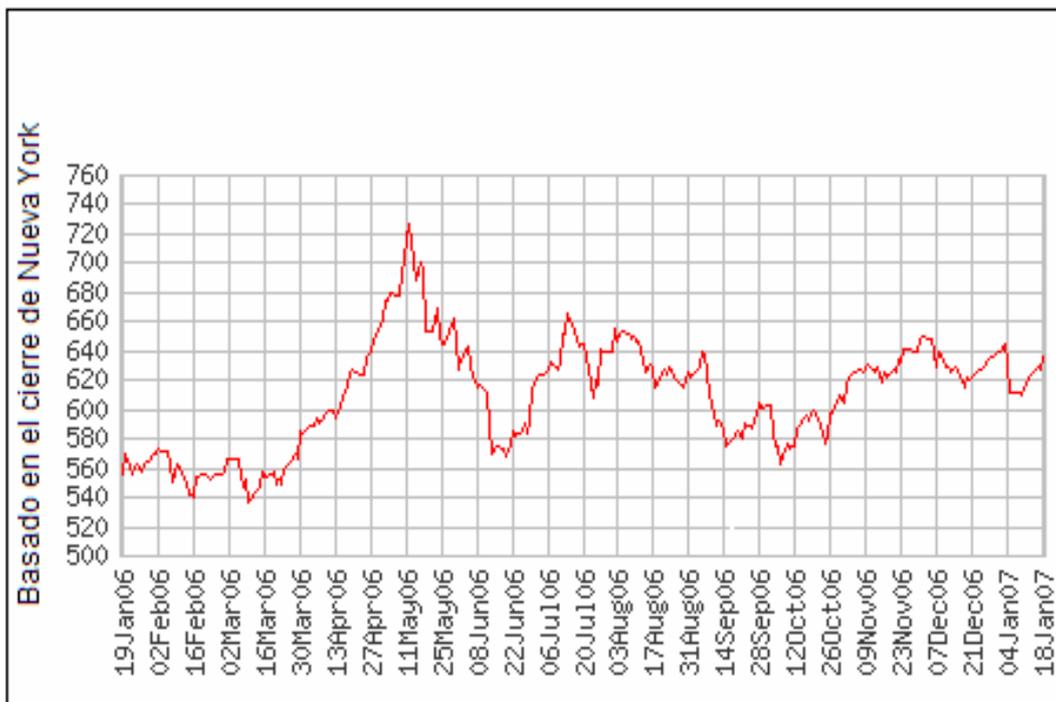


Figura 1.1 Evolución de la cotización del oro en el año 2006

### 1.3.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL ORO.

Dado que se encuentra en las menas en cantidades pequeñas (menos de 10 g/Mg ó 0,001 %), se calcula que a lo largo de la historia se han recogido unas 100.000 toneladas de oro. De éstas, tan sólo 10.000 corresponden a la prehistoria y a la antigüedad. De éstas últimas 1.850 toneladas corresponderían a la Península Ibérica, 2.120 al resto de Europa, 2.100 a Asia y 4.185 a África (Tomás Alvarez, 2003).

El método de extracción más sencillo y probablemente el primero en ser utilizado es el lavado en batea, que consiste en llenar un recipiente circular o cónico con grava y/o arena aurífera y agitarlo describiendo movimientos circulares bajo una corriente de agua. La arena o la grava, más ligera, se va eliminando gradualmente por efecto del lavado, quedando las partículas más densas del metal en el residuo final.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

La minería hidráulica fue un método de extracción más avanzado. Consistía en proyectar un potente chorro de agua sobre la grava o la arena que contienen el oro. Con ello se consigue que el material se disgregue y sea eliminado a través de unas canaletas especiales (riffles), en las que se deposita el metal, mientras que la grava, más ligera, flota y es eliminada (Figs. 1.2 y 1.3)

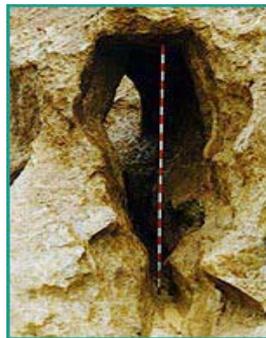


Figura 1.2. Vista de roca horadada por agua (Begega)

El sistema de *ruina montium* o arrastre del material, utilizado en la Península Ibérica por los romanos, permitía extraer el metal sin la elaboración de galerías. Como consecuencia de este sistema, los frentes de explotación son extremadamente abiertos y con morfología semicircular, formando verdaderos valles o lagunas artificiales en los tramos medios y final del proceso.



Figura 1.3. Zona de arrastre de materiales en Begega

Los estériles de mayor granulometría, conocidos como *urias*, han dado su nombre a algunos pueblos y, sobre todo, han modificado el paisaje formando



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

peines o conos de salida, en muchos casos contruidos por los mismos mineros para facilitar la circulación de los productos limosos o arenosos portadores del oro. Este fino sedimento era conducido a continuación hacia unos canales de madera con una suave pendiente que facilitaba la decantación de los elementos más pesados, incluidas algunas de las pepitas del metal. Las más finas se llevaban hasta unos filtros contruidos con ramas de brezo o pieles de cordero, donde quedaba adherido. El siguiente paso consistía en quemar o lavar los filtros para obtener el polvo de oro y convertirlo en lingotes.

En el caso de la minería fluvial los sistemas más modernos emplean dragas de cangilones, o de rosario, consistentes en embarcaciones de fondo plano que utilizan una cadena de cangilones pequeños para extraer el material del fondo del río y vaciarlo en un recipiente cribador (trómel). El material gira en el trómel al incidir el agua sobre él. La arena portadora de oro se hunde a través de las perforaciones del trómel y cae en unas mesas vibrantes con lo que se consigue una mayor concentración.

Además de los métodos de gravimetría señalados anteriormente, los procesos que mayor efectividad han demostrado son la amalgamación y la cianuración.

El proceso de amalgamación, casi en desuso actualmente por razones ecológicas salvo en la minería a pequeña escala dada la alta toxicidad del mercurio, se basa en la capacidad del oro para alearse con el metal líquido y formar amalgamas de diversas consistencias, desde sólida hasta fluida. Posteriormente el mercurio es eliminado por destilación. Con posterioridad se pasaba a quemar o lavar los filtros para obtener el polvo de oro y convertirlo en lingotes. En la antigüedad, los mineros que trabajaban en estas plantas de extracción recibían el nombre de *homines argentarii* (al ser conocido entonces el mercurio como plata viva).

La extracción mediante cianuración se basa en la capacidad del oro para formar una doble sal estable soluble en agua,  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , cuando se combina



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

con cianuro potásico en presencia de oxígeno. La pulpa obtenida al moler el mineral está formada por partículas cristalinas grandes (arenas) y partículas amorfas más pequeñas (limo). Esta clasificación permite obtener el tamaño de partícula cianurable. La arena, al ser más pesada, se deposita en el fondo de la machacadora y permite que la atraviesen las disoluciones (incluido el limo).

El proceso de extracción del oro consiste, bien en introducir el mineral finamente molido en un tanque de lixiviación y agitarlo en una disolución de cianuro sódico o potásico (el limo se separa de las disoluciones de cianuro de oro añadiendo espesantes y mediante filtración al vacío), o bien, mediante el vertido de la disolución de cianuro sobre un montón preparado con mineral triturado de gruesa granulometría (especialmente con minerales y ganga de baja ley).

Para recuperar el oro del cianuro existen dos métodos: añadiendo polvo de aluminio o de zinc, o mediante carbón activo. En el primer caso, en una operación separada se añade ácido concentrado en un digestor para disolver el zinc o el aluminio, quedando libre de ese modo el oro sólido. Tanto durante este proceso, (como cuando se añade el ácido para disolver el Aluminio o el Zinc), y debido a la influencia del ácido carbónico, el agua y el aire, así como de los ácidos presentes en el mineral, las disoluciones de cianuro se descomponen y desprenden ácido cianhídrico gaseoso. Para evitarlo, se añade una sustancia alcalina (cal o sosa cáustica).

En el segundo método con utilización de carbón activado, se añaden primero espesantes a la disolución de cianuro de oro y después se forma un lodo con carbón activado para mantener el carbón en suspensión. El carbón rico en metal se elimina por cribado, extrayendo luego el oro utilizando cianuro alcalino concentrado en disolución alcohólica, para después recuperar el oro mediante electrólisis. El carbón se puede reactivar por tostación, y el cianuro puede también recuperarse y reutilizarse.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Tanto la amalgamación como la cianuración producen un *doré* que contiene una considerable cantidad de impurezas. La ley, o contenido de oro puro, rara vez excede de 900 partes por mil, a menos que se afine electrolíticamente hasta alcanzar una ley de 999,8 ó superior.

A través de los años, y con el desarrollo de la minería del oro, se han estudiado muchos agentes alternativos para la extracción del metal para las menas pobres, incluyendo, tiourea, tiosulfatos y algunos halógenos, pero el cianuro sigue siendo el más efectivo.



## **CAPÍTULO 2.- LA MINERÍA DEL ORO EN ASTURIAS.**

### **2.1.- INTRODUCCIÓN.**

Los afloramientos de los materiales petrológicos reconocidos en el ámbito de la Cordillera Cantábrica se encuentran distribuidos de forma que muestran una morfología arqueada (Rodilla Artúrica o Arco Astur). Los estudios geológicos distinguen dos sectores: la Zona Cantábrica (ZC) y la Zona Asturoccidental leonesa (ZADL). La primera (Fig 2.1) se corresponde geográficamente con la parte central y oriental de Asturias, estando limitada al Oeste por el Antiforme del Nancea, constituido por terrenos cámbricos y precámbricos, trazando un arco que pasa aproximadamente por Cudillero, Tineo y Cangas del Nancea. Por el Este queda oculta bajo los materiales mesozoicos de Cantabria, muy cerca del límite de la provincia. Predominan en ella sedimentos de edad ordovícica, devónica y carbonífera, destacando los de naturaleza carbonatada. En la ZADL son muy abundantes las rocas del Paleozoico inferior (Cámbrico, Silúrico y Ordovícico) de origen detrítico (cuarcitas y pizarras) entre las que aparecen, de forma ocasional, rocas intrusitas (granitoides) de edad post-varisca (Estefaniense Superior-Pérmico).

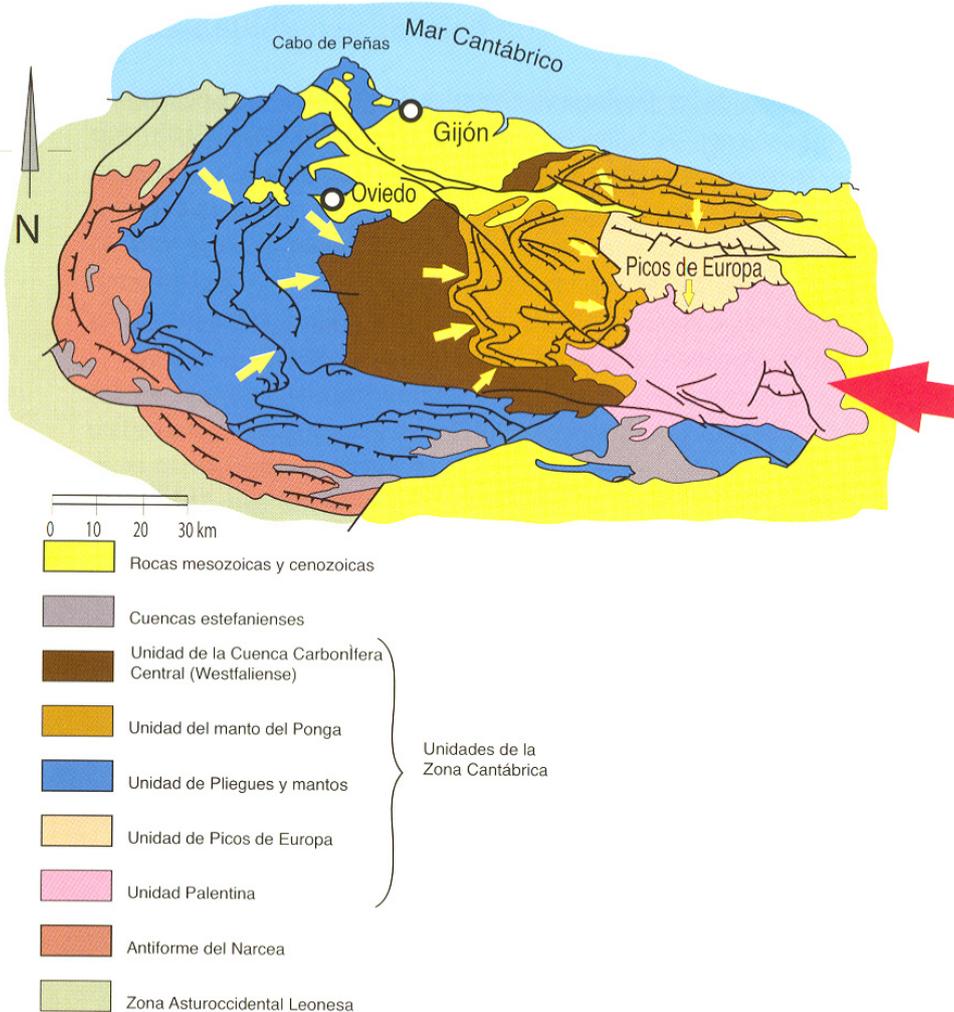
Los principales indicios de oro primario, dentro del territorio asturiano se reparten en cinco distritos: Salave, Río Porcía y Allande-Ancares, en la Zona Asturoccidental-leonesa y Salas-Belmonte e Infiesto en la Zona Cantábrica. Con frecuencia las mineralizaciones se distribuyen siguiendo claros lineamientos estructurales (Gutiérrez Claverol et. al., 1987 y 1991) con una dirección NNE-SSW.

En la mayoría de los distritos se han hallado toda vestigios de antiguas actividades mineras. Los primeros explotadores del oro astur fueron los pueblos indígenas previos a la colonización romana, tal como corroboran los historiadores Posidonio y Estrabón, los cuales relatan como extraían el oro de



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

los ríos mediante bateo (*segutium*). En el siglo XIX, el ingeniero-geólogo alemán Guillermo Schultz atribuía los orígenes de las primitivas extracciones a los fenicios, mientras que otros autores, a celtas y griegos; pero la mayoría de las extracciones deben de ser achacadas a los romanos. Félix de Aramburu (1899) apuntaba en su *Monografía de Asturias*, que “bien pudiera haber existido una continuidad de trabajos de unos a otros”.



**Figura 2.1. Localización geológica de la Zona Cantábrica. La flecha roja indica la dirección de compresión respecto al empuje tectónico (Meléndez 04).**



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Quince años antes, en 1884, Máximo Fuertes Acevedo, en su obra *Mineralogía asturiana*, acreditó, haciéndose eco de las aportaciones del geólogo francés Adriano Paillete, que en algunos ríos del occidente (Navia, Narcea y Canero) las aguas arrastraban oro entre sus arenas, y que hubo extracción de oro en las márgenes del Navia.

No obstante, la principal evidencia de trabajos mineros antiguos sobre los yacimientos de oro en Asturias datan de la época del Imperio Romano, y se localizan fundamentalmente en el tercio occidental de la región, donde predominan las mineralizaciones de origen primario, encajadas en rocas sedimentarias. Se han identificado cerca de un centenar de labores (cortas) de las que unas 20 alcanzaron dimensiones superiores a los 5 millones de metros cúbicos de terreno removido.

La explotación aurífera por el Imperio de estos depósitos minerales se prolongó casi dos siglos, desde el último tercio del siglo I a. de C. hasta finales del siglo II o, incluso, comienzos del tercero. El interés por el oro asturiano se desencadenó en tiempos del emperador Augusto, gracias a su idea de regular el sistema monetario romano con un patrón basado en 2 monedas: el aureus (de oro) y el denarius (de plata). Esta decisión, que provocó el flujo del metal convertido en monedas con la efigie del César por el vasto Imperio Romano, hizo que todas las miradas se centraran en los puntos de extracción de oro entre los que destacaba el noroeste de la Península Ibérica.

El interés que el oro de las montañas de Asturias despertó en Roma justificó su empeño por conquistar un territorio de relieve tortuoso y gentes guerreras cuyas vidas habrían de cambiar radicalmente a partir de su incorporación al Imperio, ya que los pueblos indígenas proporcionaron la mano de obra para las explotaciones mineras.

Las cerca de 600 minas de oro que se explotaron en el noroeste de la Península Ibérica por mandato de Roma ponen de manifiesto la gran



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

importancia que dicho metal tuvo en esta época romana. (Sánchez-Palencia, 1983).

Plinio, escritor romano que vivió durante el primer siglo de nuestra era, estimó una producción anual para las regiones del N.O. de la Península Ibérica de 20.000 libras de oro (unos 6500 kilogramos). Considerando como válida esta cifra, cabría suponer una cantidad próxima a las 230 toneladas de oro recuperadas durante la época romana, después de mover unos 75 millones de metros cúbicos con una ley media comprendida entre 0,5 y 3,5 g/t.

El abandono de tales actividades extractivas ha sido atribuido a la pérdida de su rentabilidad. A medida que se agotaba el mineral más superficial, los costes se acrecentaban. Además, como ha escrito el profesor de la Universidad de Oviedo Narciso Santos Yanguas, *“la conservación de la infraestructura hidráulica, a lo que hay que unir el mantenimiento, tanto de la mano de obra como del personal técnico, administrativo y militar en los enclaves de poblamiento próximos a los centros de explotación minera, no podían justificar a finales del siglo II unos gastos que en modo alguno recibirían compensación en los pocos kilogramos de oro que se obtendrían de ellos cada año”*.

Durante un amplio periodo histórico (desde la época visigoda hasta principios de la edad moderna), desaparecen las reseñas sobre el tratamiento de los minerales. En el año 1833, el gobierno de entonces envía un facultativo (Guillermo Schultz) para estudiar geológicamente la región y hacerse cargo del Distrito minero de Asturias y Galicia, renaciendo entonces el interés por el conocimiento de los recursos del subsuelo asturiano. No obstante, existe constancia de explotaciones de oro en los siglos XVI y XVII, registradas en el Archivo de Simancas.

A mediados del siglo XIX se encontraron en Navelgas (Tineo) pepitas de oro de gran tamaño, incluso de 54 onzas de peso. A finales de dicho siglo, (1892), una compañía irlandesa intentó explotar oro en el municipio de Tineo (Santiago



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Cerredo y Naraval) pero pasados tres años se suspendieron los trabajos. Ya en el siglo XX las denuncias para oro se concentraron primordialmente en dos períodos . El primero hacia los años 20, lográndose en 1929 el mayor número de registros, con 15, y 9 dos años antes, por parte de la Compañía Minera de Asturias, S.A. El segundo coincide con los años 90, con 12 inscripciones en 1993. Además son destacables los años 1864 y 1949, ambos con 6. (Terente, et al).

Son destacables las investigaciones auríferas iniciadas en 1947 en Entrepeñas, cerca de Navelgas (Tineo), dentro de la concesión la Luarquesa centradas en el tratamiento de los aluviones de los arroyos Navelgas y Naraval y las manifestaciones de metal descubiertas en Godán y Soto de los Infantes (Salas), en 1950, en un ámbito con laboreo primitivo –considerado como romano- que se suponía exclusivo de menas de hierro

Muchos otros intentos de investigación geológico-minera de yacimientos astur-galaico-leoneses se llevaron a cabo durante la segunda mitad del siglo XX por diversas compañías: Aurífera Asturiana, Imebesa, Explosivos Río Tinto, Río Tinto Minera, etc y varias multinacionales. Debido a los limitados desembolsos inversores realizados en la investigación geológico-minera ninguna de los estudios progresó, aunque se descubrieron notables masas potencialmente explotables como en el caso de Salas o Salave, si bien presentaban aparentes dificultades metalúrgicas para su beneficio.

### **2.2- LA EXPLOTACIÓN MINERA DE RÍO NARCEA GOLD MINES, S.A.**

Desde que en los años setenta la compañía sueca Boliden iniciara los primeros trabajos de prospección en Godán (Salas), otras muchas sociedades mineras siguieron sus pasos en el distrito de Salas-Belmonte, sobre todo tras el “boom” del oro que se produjo en los años 80, cuando la cotización del metal alcanzó, como se señaló anteriormente, los 800 dólares la onza. Los resultados de



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

dichos trabajos de prospección atrajeron hacia el Oeste asturiano una oleada de iniciativas análogas.

Los trabajos exploratorios en el depósito de Cu-Au-As de Carlés (Salas) los emprendió, en 1985, la multinacional Anglo American. Pero, como otros proyectos de investigación en la zona, quedaron en suspenso algún tiempo después, disuadidos sus promotores por un fracaso que no era más que aparente, dado que la riqueza aurífera existía. Había logrado pervivir ignorada durante casi dos milenios a 70 metros de profundidad, bajo un recubrimiento de arcillas y gravas cuaternarias, lo que preservó su explotación incluso de la codicia del Imperio Romano.

Las sucesivas compañías que habían analizado y sondeado el entorno durante las décadas de los años 70 y 80 habían errado en la búsqueda porque perseguían una tipología de yacimiento inexistente en las localidades estudiadas (Godán, Carlés, Courio).

Si en los años setenta la investigación se había centrado en la detección de yacimientos hidrotermales (donde el oro se suponía encajado en filones dentro de las rocas ígneas de tipo granítico), en los ochenta se concentraron los esfuerzos en la localización de las reservas en el *skarn*, es decir, en un conjunto rocoso generado por un metamorfismo metasomático, en el que se había producido un intercambio de materia (fluidos) y energía (temperatura) entre una intrusión ígnea y una roca encajante de tipo carbonatado calco-magnesiana, en este caso de edad Devónica. Durante este proceso, se produjeron unas reacciones complejas entre los materiales rocosos y los fluidos que dieron lugar a mineralizaciones significativas de Au-Cu-As-Bi y otros sulfuros secundarios. En el caso de Carlés, la mineralogía y la tonalidad de cada uno de los fenómenos de los skarns generados durante el desarrollo de las dos etapas de intrusión magmática son diferentes: la primera con formación de granates (tipo grosularia-andradita) y la segunda con aparición de piroxenos (diopsido-hedembergita). A estos procesos sucede una fase final



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

fundamentalmente hidrotermal a temperaturas muy variables en la que se van a formar las principales paragénesis minerales sulfuradas y el oro, frecuentemente como “electrum” (aleación Au-Ag). (Martin Izard et al, 1995). Las intrusiones que dan lugar a la formación de este tipo de skarn han sido estudiadas por Corretge et al. (1970)

El descubrimiento del yacimiento actualmente explotado fue posible gracias al gran desarrollo de explotaciones auríferas de tipo epitermal en los años 80 en el estado de Nevada (Estados Unidos). El modelo metalogénico allí reconocido puso en la buena dirección a los geólogos de Río Narcea Gold Mines. A medida que se avanzaba en el conocimiento de las peculiaridades de aquellos prometedores yacimientos formados a bajas temperaturas, los expertos constataban la similitud geológica con el cinturón del río Narcea. Aquí se daba la presencia de las mismas grandes fallas que en Nevada y, en el caso asturiano, ese alineamiento coincidía con una sucesión de vestigios de antiguas minas romanas y con el afloramiento abundante de jaspes y zonas brechificadas (Fig. 2.2), casi siempre asociados a los yacimientos auríferos epitermales, los cuales vienen a servir de delatores de su existencia.

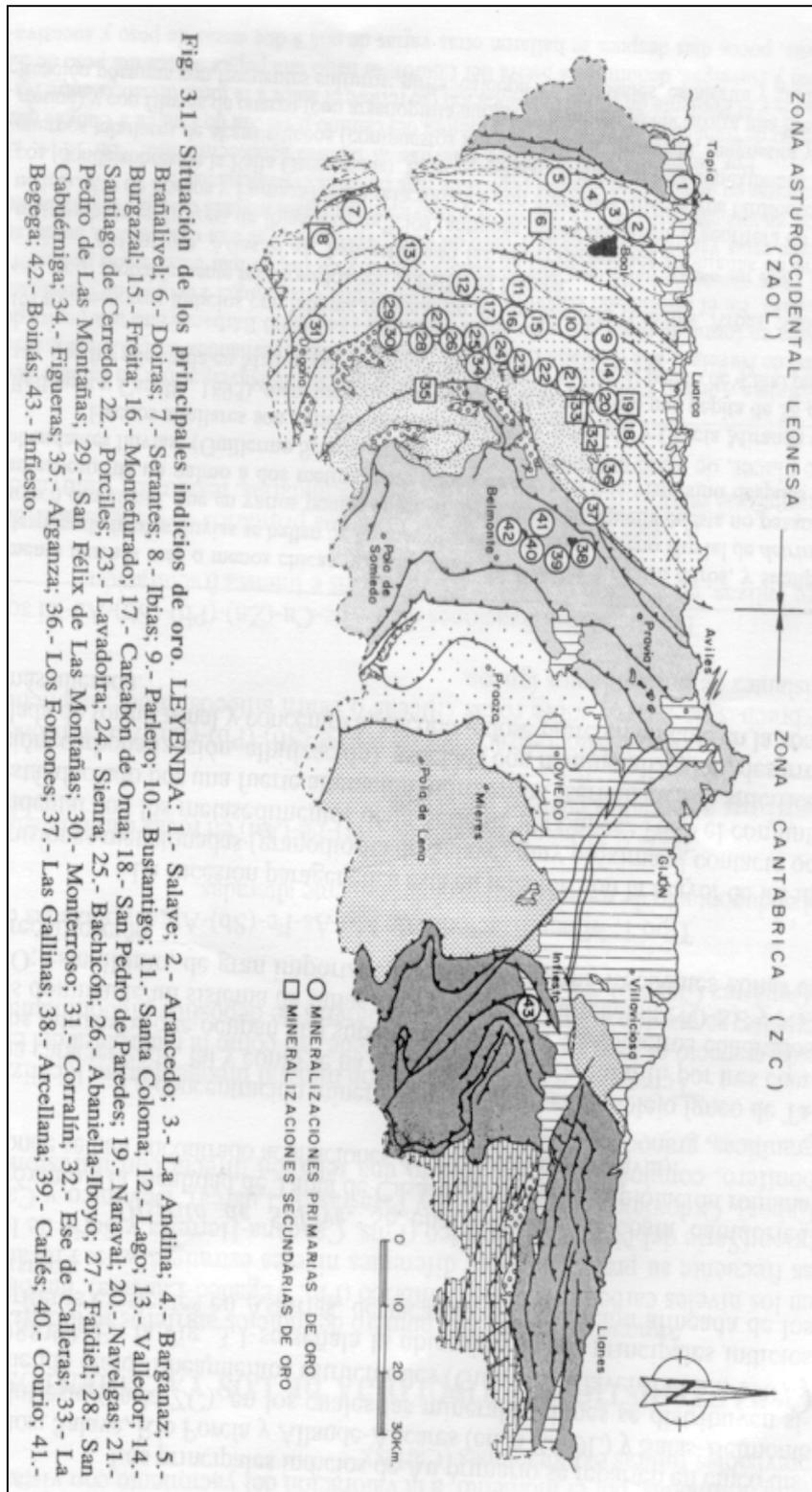


Figura 2.1. Situación de los principales indicios de oro en Asturias (Gutiérrez Claverol y Luque Cabal,1993)



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

En este tipo de criaderos el oro no aparece concentrado en filones o vetas y tampoco exclusivamente encapsulado dentro de otros minerales, sino diseminado, de forma muy irregular, a manera de un polvillo casi imperceptible a simple vista en una masa de minerales arcillosos, sulfuros metálicos, óxidos y otras rocas favorables, ya sean calizas, areniscas o materiales intrusivos. El más preciado de los metales apenas alcanza tamaños de 10 a 20 micras y, sólo en contadas ocasiones, se presenta con diámetros que puedan alcanzar hasta 40 micras.

A esta tipología responden algunas de las reservas evaluadas en El Valle, Boinás Este y Boinás Oeste, donde también se desarrollan procesos tipo skarn, similares a los de Carlés, aunque aquí seguidos de una mayor alteración hidrotermal, que afectó a todo el conjunto rocoso.



Figura 2.3. Jaspes y brechas jasperioides en los afloramientos de El Valle.



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

El proyecto de investigación de oro en el valle de Begega, en los términos municipales de Salas y Belmonte de Miranda (Asturias) fue iniciado en 1985 por *Anglo American*, a la que se asoció en 1988 *Hullas de Coto Cortés, SA.*, empezando la explotación de El Valle y Boinás. Para 1991 se habían completado en Carlés 20.000 m de sondeos, así como un extenso progreso de labores de interior, que culminaron con un estudio de viabilidad y la obtención de los permisos para construir una planta de molienda y flotación para tratar el mineral sulfurado a extraer. Se invirtieron un total de 12 millones de dólares USA. En la Figura 2.3 se puede ver el proyecto realizado por Río Narcea.

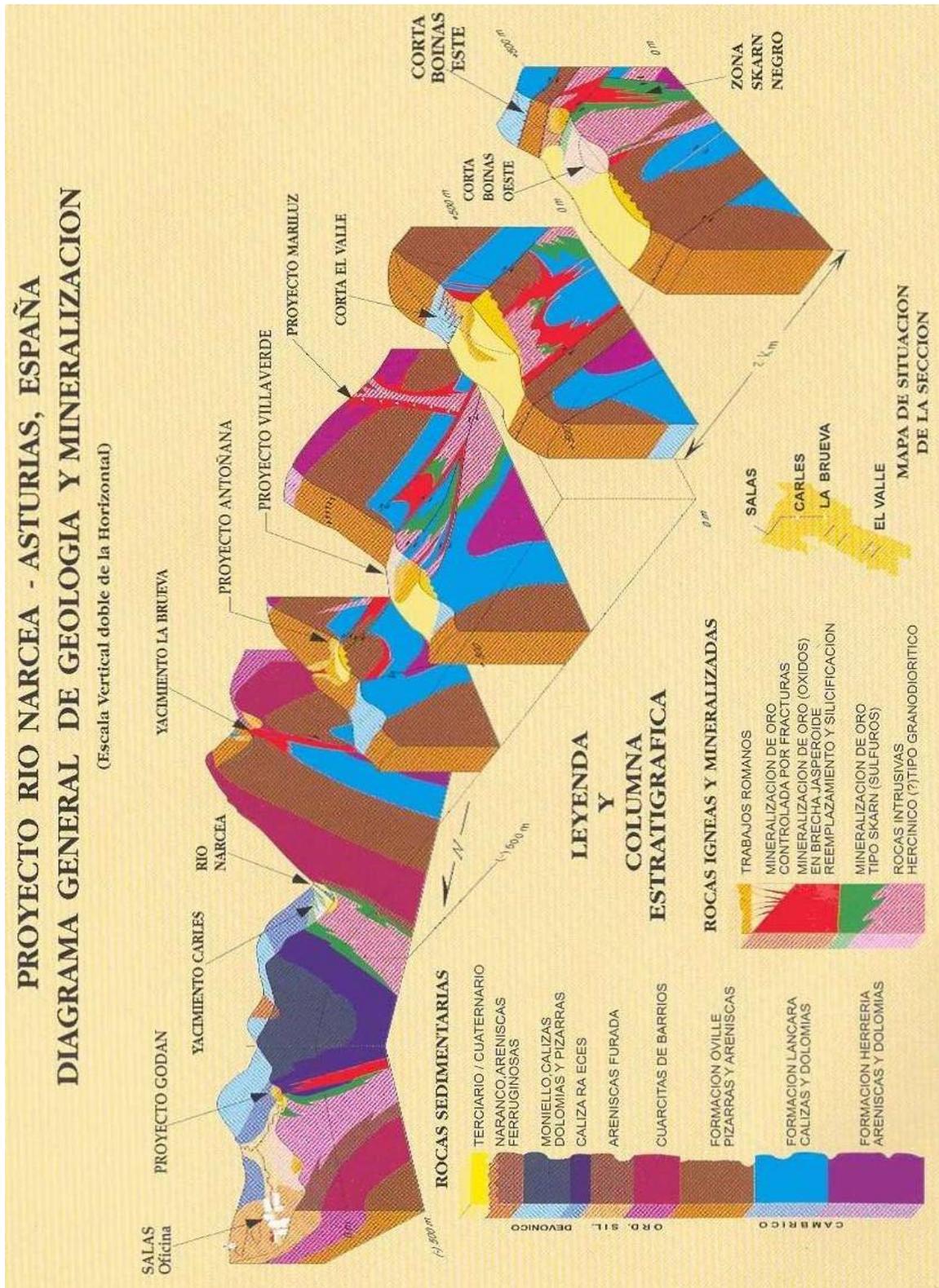


Figura 2.4: Proyecto Río Narcea. Diagrama general de geología y mineralización



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

En 1993 *Anglo American* se retiró del proyecto, y vendió sus acciones a *Concorde Minera Asturiana-Courio S.A. (CMA)* y a *Hullas de Coto Cortés, S.A. (HCC)*.

En 1994, tras la realización de sondeos en Boinás-El Valle, CMA y HCC constituyeron la sociedad *Río Narcea Gold Mines S.A. (RNGM)* para llevar a cabo sus prospecciones de oro en Asturias, llegando a cotizar en el centro bursátil de Toronto. Después de una ampliación de capital de casi 1.000 millones de las antiguas pesetas realizada a mediados de 1995, su capital social llegó a alcanzar los 62,6 millones de dólares canadienses. *Hullas del Coto Cortés, SA* y *Lignitos de Meirama, SA* poseían el 40 %, quedando el 60 % en manos de inversores norteamericanos (*Oren Benton, Sart Securities*), británicos (*Equitable Life*), franceses, suizos, y del financiero sudafricano residente en Londres Chris von Christierson, accionista y consejero de *Goldfields*, una de las cuatro grandes compañías del sector.

La explotación minera se centró en los concejos de Belmonte de Miranda y Salas (El Valle, Boinás y Carlés) en donde se encuentran algunos de los entornos con minería antigua más interesantes de cuantos han sido catalogados en Asturias, adquiriendo también los derechos sobre diferentes permisos de investigación o explotación que cubren prácticamente todas las zonas con mayor potencial de los cuatro cinturones de oro asturianos, que son (Fig 2.1) :

- Cinturón de oro del Río Narcea
- Cinturón de oro de Navelgas-Allande
- Cinturón de oro de Oscos
- Cinturón de oro de Salave

En la actualidad, RNGM, una vez extraídas sus reservas del entorno de Boinás y Carlés, ha paralizado su actividad en el Principado debido a problemas administrativos que le impiden acometer una nueva explotación en Salave,



## **Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

después de llevar extraídas más de 24 toneladas de oro en los últimos diez años. Por otra parte, ya ha alcanzado un acuerdo con la empresa canadiense Kinbauri para hacerse con las restantes zonas favorables para oro que Río Narcea Gold Mines posee en Belmonte y Salas. La compañía, adquirió en Enero del 2007 las opciones de compra de estos yacimientos en 100.000 dólares (77.000 euros), y pagará cinco millones de dólares (3,8 millones de euros) por los activos de esta compañía correspondientes al yacimiento de El Valle-Boinás (Belmonte), sus instalaciones auxiliares, así como la mina de Carlés y las zonas de prospección de Godán y La Brueva. Kinbauri calcula en 31 toneladas (un millón de onzas) las reservas de oro de Río Narcea Gold Mines en Asturias. En el mercado, su valor ascendería a más de 470 millones de euros según la cotización actual.



Figura 2. 5: Vista general de la explotación de Río Narcea



### **2.2.1.- El Cinturón de oro del Río Narcea**

La mayor parte las antiguas explotaciones mineras de oro se distribuyen en torno a la Sierra de Begega, un cordal de unos 8 kilómetros de extensión que se alza franqueado por los ríos Narcea y Pigüeña.

Esta sierra ya fue explotada por los romanos construyendo una densa red hidráulica que recogía y canalizaba el agua de escorrentía desde las cotas más elevadas y que era utilizada para remover y socavar los yacimientos minerales. Al menos una quincena de trabajos (zanjas y cortas a cielo abierto), con diversa entidad, han sido identificados sobre sus laderas.

El oro obtenido procedía fundamentalmente de yacimientos primarios contruidos a partir de rocas sedimentarias, plegadas y cabalgadas, instruidas por rocas ígneas de composición granodiorítica a gabroica. Estas estructuras fueron intersectadas con posterioridad por fallas subverticales que favorecieron la circulación de fluidos hidrotermales generadores de una intensa mineralización de las rocas sedimentarias y de los márgenes envolventes de las rocas intrusivas. Parcialmente aparecen recubiertos por materiales de edad terciaria (Fig. 2.5)

El yacimiento de oro explotado por la compañía Río Narcea Gold Mines se encuentra en la vertiente Oeste de la sierra de Begega y se puede acceder a él tanto desde Selviella como desde Alvariza, en una ruta circular que atraviesa los pueblos de tradición vaqueira del concejo de Belmonte de Miranda.

La explotación minera, además de la extracción propiamente dicha por minería a cielo abierto, cuenta con una planta de tratamiento de la mena en la que se consigue extraer, a lo sumo, 10 gramos de oro por cada tonelada de mineral tratado. Desde el pueblo de Begega y de los alrededores de Boinás se tiene una vista privilegiada de las labores e instalaciones complementarias.



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

De Norte a Sur, los yacimientos localizados son Carlés, La Brueva, El Valle, Boinás Este y Boinás Oeste, investigándose también masas auríferas en Godán, Pepito, Antoñana y Villaverde. La mineralización epitermal de oro está asociada a brechas estrechamente ligadas a intrusiones de granodioritas, así como a skarns; en los trabajos preparatorios de la corta en El Valle, se descubrió además una nueva zona mineralizada, de alta ley en Au, denominada “skarn Negro”, por debajo de la originalmente delimitada.



Figura 2.6. Cabalgamiento alpino, donde Las F. Láncara y Oville se superponen sobre el Terciario, que se encuentra subhorizontal (caliches y arenas rojas).

Las reservas establecidas para este cinturón ascendían a 13,6 Mt con 4,08 g/t Au (1,79 Moz Au contenidas, más unas 30 t de Ag y 33 kt de Cu), repartidas como se recoge en la Tabla 2.I:



## Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Tabla 2.1: Reservas de Au en el cinturón del Río Narcea

Area	Reservas (Mt)	Ley (g/t)
Boinás-El Valle	9,8	4,11
Villaverde	Por definir	-
Antoñana	Por definir	-
La Brueva	1,2	1,64
Carlés	2,6	5,11
Godán	Por definir	-

### 2.2.2.- El Cinturón de oro de Salave

Como ocurre en Boinás y Carlés, Salave (Tapia de Casariego) se trata de un yacimiento aurífero con larga tradición, que se remonta al período de dominación romana (se han encontrado acuñaciones de Adriano, de la época Flavia). Hace ya más de una década, se estimaba a existencia de unos recursos auríferos en Salave de unos 7 millones de toneladas con una ley cercana a 3,5 gramos de oro por tonelada. (Gutiérrez Claverol y Luque, 1993)

Después de diversos programas de investigación realizados por sucesivas compañías (Imebesa, Riotinto Patiño, Gold Fields, Charter España y Oromet), la empresa *RNGM* acometió una gran inversión (5 millones de euros) en una campaña de prospecciones. Los trabajos realizados en la zona tapiega por *RNGM* se concentran en tres campos de explotación muy cercanos entre sí y situados en dos localizaciones limítrofes, Salave y Mántaras, ambas a muy escasa distancia de los lagos de Silva. Estas dos lagunas, localizadas en Cortaficio (Salave) vierten sus aguas a la ensenada del Figo, proceden del relleno de antiguas excavaciones, según indican Carmen Fernández Bernaldo de Quirós y Efrén García Fernández en su estudio "*Lagos y lagunas de Asturias*", en el que también confirman la existencia de antiguas explotaciones auríferas. El resultado de tan amplia serie de sondeos mecánicos fue la delimitación y valoración de un cuerpo mineralizado con unas reservas



## **Aplicación de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

cercanas a los 25 millones de toneladas, con una ley media de 3,5 g/t, lo que representaría una recuperación cercana a los 7.000 kg del dorado metal.

Pero el proyecto para una explotación futura, como ya se ha señalado anteriormente, está paralizado por problemas administrativos derivados de una intensiva campaña de movilización popular.



## CAPÍTULO 3.- LOS COMPUESTOS CIANURADOS.

### 3.1.- INTRODUCCIÓN.

“*Cianuro*” es el término general con el que se designa a toda 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 ( $C\equiv N^-$ ). En el caso de compuestos orgánicos que contienen este grupo se les denomina *nitrilos* .(International Cyanide Management Code).

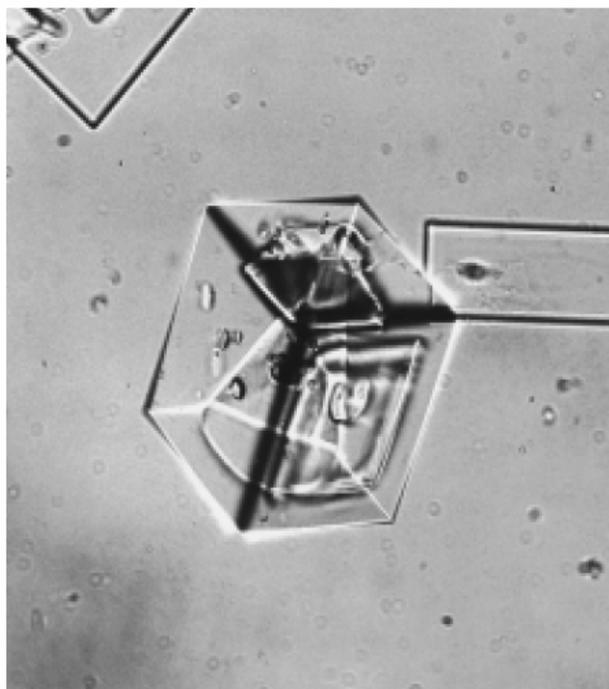
Dada la elevada capacidad *complejante* que posee el ión cianuro es capaz, por ejemplo, de formar compuestos estables con casi cualquier metal pesado en bajas concentraciones, a la vez que sus compuestos pueden fijar sustancias químicas que se encuentran tanto presentes en la naturaleza como producidas por el hombre. En este sentido, existen más de 2.000 fuentes naturales de cianuro, (distintas especies de artrópodos, insectos, bacterias, algas, hongos y plantas superiores lo contienen), así como numerosos productos orgánicos comunes producidos por el hombre, como plásticos, telas sintéticas, fertilizantes, herbicidas, tintes y productos farmacéuticos. Todo ello hace que se esté en contacto permanente con una gran cantidad de compuestos cianurados, incluso a través de los alimentos, y que son eliminados de nuestro organismo por el hígado, no llegando de este modo, a alcanzar concentraciones dañinas para la salud.

De todos modos, existe una justificable preocupación pública por el uso del cianuro en ambientes industriales. Los cianuros son sustancias tóxicas que pueden ser letales si se las ingiere o inhala en cantidades suficientes. Pero esto sucede de igual modo con otras muchas sustancias químicas que se utilizan en los procesos industriales modernos. Por ello, el conocimiento de los



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

procedimientos adecuados de manipulación y una actitud responsable son fundamentales para su uso seguro y beneficioso.



*Vista microscópica de los cristales de cianuro en formación.*

Figura 3.1.

### 3.2.- TERMINOLOGÍA.

En general, las distintas especies que incorporan en su composición al ión cianuro pueden ser agrupadas en alguna de las siguientes categorías:

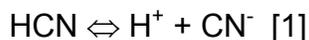
#### a) Ión Cianuro

Este término se refiere únicamente al anión libre  $\text{CN}^-$  en solución.



### b) HCN Molécula

El HCN molecular es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno. Es un líquido o gas incoloro con un punto de ebullición de 25.7 °C. Se trata de un ácido débil, altamente soluble en agua, con una constante de disociación de  $4.365 \times 10^{-10}$  y una  $pK_a = 9.31$  a 20 °C (Broderius, 1970) para una reacción de equilibrio de:



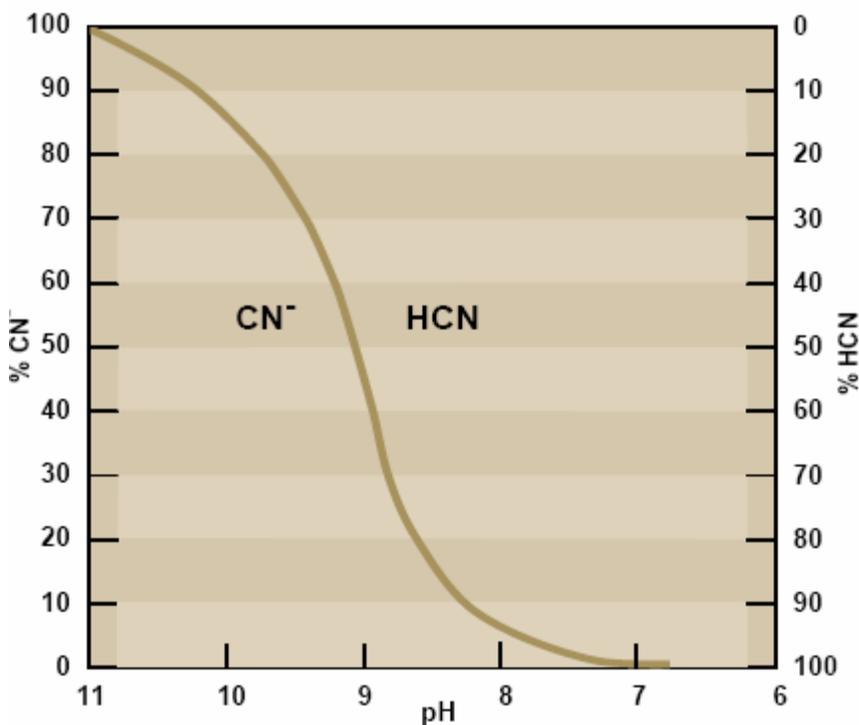
El pKa del HCN disminuye con un aumento de la temperatura, llegando a un valor de 8.88 a 40 °C.

Únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas y sólo el  $\text{CN}^-$  tiene capacidad de formar complejos con distintos iones metálicos, siendo esta la propiedad química por la cual, como se ha señalado anteriormente, este ión es utilizado en aplicaciones industriales.

En la Figura siguiente se muestran las concentraciones de HCN y del ion  $\text{CN}^-$  en función del pH. Se observa cómo a pH 7.0 y 20 °C, más del 99 % de cianuro libre se halla presente en la solución en forma de HCN.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina



Fuente: Scott, J. S. y J. C. Ingles, 1981.

Figura 3.2. Concentraciones en equilibrio a 20 °C de CN<sup>-</sup> y de HCN en función del pH

### c) Compuestos Simples de Cianuro

Se trata de compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Proviene de sales obtenidas en reacciones ácido – base (por ejemplo, el cianuro de sodio). Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (compuestos que contienen el grupo CNO<sup>-</sup>) cuando se les somete a procesos de oxidación (como ocurre con el tratamiento de efluentes). Además, pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre compuestos reducidos de azufre y cianuro.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Universidad de Oviedo

---

### d) Compuestos Complejos de Cianuro

Son compuestos que se disocian en el agua liberando un catión y un anión que contiene ion cianuro. El anión, denominado complejo, puede seguir disociándose produciendo en última instancia un catión y varios iones cianuro (por ejemplo, el  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  o triciano cuprito).

La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición del bloque “d” de la tabla periódica y sus vecinos, como son Zn, Cd y Hg (Cotton y Wilkinson, 1972). Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos (IEC Ltd., 1979). Los complejos mixtos, como  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{X}]_n^-$ , donde M es un metal y X puede ser  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , CO, NO, H o un halógeno son bastante conocidos.

La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, que a su vez reacciona con el ión cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ion cianuro libre.

### e) Organocianuros

Corresponden a compuestos orgánicos que contienen el grupo  $-\text{C}=\text{N}$ ; se los denomina también *nitrilos* o *cianuros*. En determinadas condiciones, pueden liberar iones cianuro, de ahí que presenten un comportamiento análogo al de los cianuros simples. Un ejemplo lo constituyen las cianhidrinas ( $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ ) y los glucósidos cianogénicos ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OR}_3)\text{CN}$ ). Otros organocianuros, como el acrilonitrilo ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ) y el acetónitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), se degradan para producir sus



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

respectivos ácidos y amoníaco, mostrando en consecuencia un comportamiento diferente respecto de las formas inorgánicas del cianuro.

### f) Cianuro Libre

Esta denominación comprende tanto al HCN molecular como al ion cianuro. Esta terminología se emplea tanto para la descripción analítica del cianuro como para evaluar su toxicidad. Un hecho relevante a significar es que se calcula una vida media del HCN en el aire que varía entre 1 y 3 años (ATSDR, 1995).

### g) Cianuro Total (TCN)

Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El *cianuro total real* de una solución puede o no concordar con el *cianuro total* determinado por una técnica analítica particular. En la práctica, la cuantificación del cianuro total depende del método analítico empleado.

### h) Cianuro Disociable con Acido Débil o cianuro WAD (**Weak Acid Dissociable**)

Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil (normalmente a pH 4,5). Proceden de cianuros de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc, entre otros, y producen concentraciones ambientales significativas de cianuro libre.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Universidad de Oviedo

### i) Cianuro Disociable en Acido Fuerte o cianuro SAD (Strong Acid Dissociable)

Es otro término analítico utilizado para designar a compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero que se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (en torno a 2). Se degradan mucho más lentamente que los cianuros WAD en condiciones químicas y físicas normales. Son complejos fuertes y estables en solución los de oro, hierro y cobalto.

Los diferentes complejos cianurados se recogen en la Tabla 3.I

Tabla 3.I. Tabla de complejos cianurados

<b>Clasificación</b>	<b>Compuestos</b>
1. – Cianuro libre	CN <sup>-</sup> , HCN
2. – Cianuro simple	
2.1. – Fácilmente soluble	NaCN, KCN, Ca(CN) <sub>2</sub> , Hg(CN) <sub>2</sub>
2.2. – Relativamente insoluble	Zn(CN) <sub>2</sub> , Cd(CN) <sub>2</sub> , Cu(CN) <sub>2</sub> , Ni(CN) <sub>2</sub> , AgCN
3. – Cianuros complejos débiles	Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cd(CN) <sub>3</sub> <sup>-1</sup> , Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
4. – Cianuros complejos moderadamente fuertes	Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-1</sup> , Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-1</sup>
5. – Cianuros complejos fuertes	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> , Co(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> , Au(CN) <sub>2</sub> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>

### 3.3.- COMPUESTOS DERIVADOS DEL CIANURO.

Los principales compuestos afines al cianuro generados como subproductos asociados a él son: cianato (CNO<sup>-</sup>), tiocianato (SCN<sup>-</sup>), iones nitrato (NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), y el amoníaco (NH<sub>3</sub>).



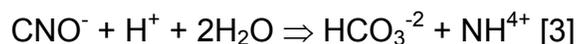
### **3.3.1.- Cianato (OCN)**

El cianato ( $\text{CNO}^-$ ) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ión cianuro libre y el ión metálico, por ejemplo el ión cúprico, o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito.

En la circunstancia específica de la formación del cianato a partir de un mineral que contiene carbonato cúprico, puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato puede hidrolizarse para producir ion amonio:



No se han llegado a reconocer en detalle los factores que afectan a la velocidad de la hidrólisis del cianato. Un estudio dirigido por Wastart Limited sobre la estabilidad del cianato indicó que éste era muy estable en soluciones sintéticas durante un período de 28 días, aunque mostraba cierta degradación en efluentes de plantas de tratamientos de minerales.

Scott e Ingles (1981), demostraron que el cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro a un pH de 8 a 9, y un tiempo de reacción de 1,5 horas. Por otra parte, Resnick et al. (1958) llegaron a la conclusión de que es estable en condiciones alcalinas, pero se descompone en condiciones ácidas para generar amonio. Existen estudios que muestran la degradación natural del cianato en las balsas de



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

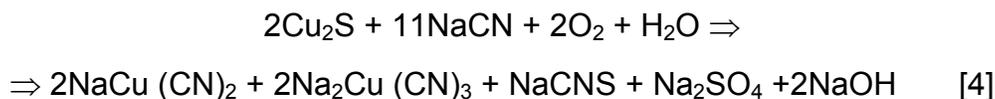
contención (Schmidt et al., 1981), pero no se han investigado los mecanismos involucrados. Sin embargo, su degradación/adsorción parece ser relativamente rápida en la capa freática (Napier, 1991). Los suelos investigados por Chatwin (1989) demostraron una gran capacidad para adsorber cianato. Los últimos trabajos efectuados por International Corona para evaluar la capacidad de diversos tipos de suelo a la hora de reducir las concentraciones de cianuro, pusieron en evidencia reducciones superiores al 90 %. Aparentemente, no se produjo un incremento de amoníaco.

El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato, que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos (Resnick et al, 1958). Existe muy poca información sobre el destino final y el comportamiento del cianato inorgánico, por lo que asumir que el único mecanismo de descomposición del cianato es la hidrólisis para formar amoníaco y carbonato no deja de ser una simplificación excesiva y abre la puerta hacia líneas de investigación más profundas.

### 3.3.2.- *Tiocianato (SCN)*

El tiocianato se forma por la reacción del cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre. Estas últimas pueden hallarse en forma de minerales o polisulfuros.

En el caso particular de la formación del tiocianato durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) puede describirse por la siguiente reacción:





## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

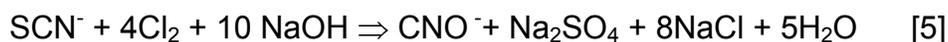
Los tiocianatos son más estables que los cianatos en solución acuosa, siendo además resistentes a la fotodescomposición. Pueden degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el *Thiobacillus thiocyanoxidans*, que los oxida formando amoníaco y sulfato. Esto es debido a que ciertos organismos tienen la capacidad de utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno después de agotarse todo el amoníaco disponible, aunque los mecanismos de descomposición química son lentos.

El tiocianato es un pseudohalógeno, ya que forma sales insolubles con la plata, el mercurio, el plomo, el cobre y el zinc. Además, puede formar complejos similares al cianuro con los metales de transición. Sin embargo, estos complejos se disocian en solución en mayor medida que los complejos equivalentes de cianuro.

Uno de los mecanismos más importantes que permiten a los animales eliminar el cianuro es su conversión en tiocianato por acción de enzimas del cuerpo como la rodanasa (Servicio de Sanidad Pública de los Estados Unidos, 1989).

IEC Ltda. (1980) resume la química del tiocianato indicando que existe en solución principalmente como ion  $\text{SCN}^-$ . El tiocianato de hidrógeno ( $\text{HSCN}$ ) posee una constante de disociación de  $1.4 \times 10^{-1}$  ( $\text{pK}_a = 0.85$ ). Para valores de pH superiores a 2.0, el tiocianato se disocia por completo. Puede llegar a ser oxidado por una diversidad de agentes para formar cianato, tales como el cloro y el ozono, que pueden hacerlo totalmente. Por otra parte, los agentes oxidantes con potenciales redox más bajos normalmente sólo oxidan una porción del tiocianato en efluentes, dependiendo del tiempo de residencia y de la dosificación.

La reacción de oxidación en la que interviene el cloro es:





## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Universidad de Oviedo

---

El cianato generado por la oxidación del tiocianato se hidroliza para formar carbonato y amoníaco.

Aunque el tiocianato no viene siendo generalmente analizado, se han encontrado toxicidades para peces en concentraciones entre 90 y 200 ppm (Ingles and Scott, 1987)

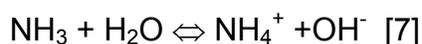
### 3.3.3.- Amonio ( $NH_4^+$ )

El cianuro se hidrolizará lentamente en el agua para formar ion formiato y amonio:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro (y por lo tanto formación de amonio) durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, esto es, de 10,5. Sin embargo, la presencia de amoníaco es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, tal como se describió en la ecuación [3], aunque esta reacción no se vea favorecida a un pH alto.

En solución acuosa, el amoníaco libre ( $NH_3$ ) existe en equilibrio con el ion amonio ( $NH_4^+$ ):



El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos, no compite eficazmente como agente para la formación de complejos, como ocurre con el cianuro o con el tiocianato. (Higgs, 1990).



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

La concentración de amoníaco libre ( $pK_a = 9,25$  a  $25^\circ\text{C}$ ) aumenta con el pH y la temperatura, llegando a ser tan tóxico para los peces como el cianuro libre. Se volatiliza en el aire a un nivel elevado de pH pero permanece en solución al igual que el ion amonio en condiciones de neutralidad. Los principales mecanismos de eliminación del amoníaco en el ambiente acuático son la nitrificación biológica, eliminación por las plantas y la adsorción en las arcillas.

A modo de resumen, la tabla 3.II presenta las principales propiedades químicas, físicas y medioambientales de los cianuros.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Universidad de Oviedo

Tabla 3.II. Propiedades químicas, físicas, medioambientales y biológicas de los cianuros

Propiedades	Cianuro de Hidrógeno	Cianuro de Cloro
<b>Químicas y Físicas</b>		
Punto de Ebullición	25,7 ° C	12.9° C
Presión de Vapor	740 mm Hg	1,000 mm Hg
Densidad		
Vapor	0,99 a20 ° C	2.1
Líquida	0,68 g/ml a 25 ° C	1.18 g/ml a 20 ° C
Sólida		Cristalina: 0.93 g/ml a -40 ° C
Volatilidad	$1,1 \times 10^6$ g/m <sup>3</sup> a 25 ° C	$2.6 \times 10^6$ mg/ m <sup>3</sup> a 12.9 ° C
Apariencia y Olor	Gas: olor a almendras amargas	Incoloro gaseoso o líquido
<b>Solubilidad</b>		
En agua	Completa a 25 ° C	6.9 g/100 ml a 20 ° C
En otros disolventes	Completamente miscible en casi todos los disolventes orgánicos	En la mayoría de disolventes orgánicos
<b>Medioambientales y Biológicas</b>		
Detección	ICAD M254A1 kit	M256A1 Kit
Persistencia ::		
en aceite	< 1 hora	No persistente
Sobre material	baja	No persistente
Descontaminación de la piel	agua; agua y jabón	agua; agua y jabón
<b>Límites Biológicos</b>		
Vapor (mg • min / m <sup>3</sup> )	LCt <sub>50</sub> : 2,500-5,000 (depende del tiempo)	LCt <sub>50</sub> : :11,000
Líquido (mg / kg)	LD <sub>50</sub> (piel): 100	—

ICAD : agente químico detector individual

ICAD : agente químico detector individual

LCt50: exposición a vapor o a aerosol en concentración \* tiempo que resulta letal para el 50% de la población

LD 50: dosis que resulta letal para el 50 % de la población expuesta



### **3.4. -PRESENCIA DEL CIANURO EN LA NATURALEZA.**

El carbono y el nitrógeno, los dos elementos que forman el cianuro, están presentes a nuestro alrededor dado que juntos forman casi el 80% del aire que respiramos, y ambos son constituyentes de las moléculas orgánicas que son la base de todas las formas de vida.

El cianuro de hidrógeno se formó de forma natural en las primeras etapas del desarrollo de nuestro planeta como precursor de los aminoácidos, a partir de los cuales se inició y evolucionó la vida sobre la tierra. En la actualidad las plantas y los animales lo producen y utilizan como un mecanismo de protección convirtiéndolos así en una fuente alimenticia poco atractiva. En algunas plantas, el cianuro está presente en concentraciones que podrían juzgarse como “peligrosas” si estas estuvieran asociadas a procesos manufacturados. Plantas tales como la alfalfa, el sorgo y la yuca son conocidas como fuentes de envenenamiento por cianuro para el ganado y los seres humanos. En muchas frutas, verduras, semillas y nueces, como las cerezas, castañas, maíz, judías, lentejas, nectarinas, maníes, pistachos, papas o la soja, está presente un compuesto similar al azúcar llamado *amigdalina*, que es una fuente natural de cianuro de hidrógeno (HCN). Incluso en el corazón de la almendra amarga hay aproximadamente 1 mg de HCN en forma de amigdalina. (Tabla 3.III)

Además de estas formas naturales del cianuro, sus compuestos también pueden ser detectados en la cadena antropogénica de la vida diaria como los escapes de los automóviles, el humo de los cigarrillos e, incluso, en la sal de mesa y en la sal usada para derretir el hielo de las vías de circulación.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Tabla 3.III. Concentración de cianuro en plantas

Especies de plantas	Concentración (mg/kg)
Yuca (variedades dulces)	
hojas	377 - 500
raíces	138
raíces desecadas	46 - <100
puré	81
Punta de bambú	Máx. 8000
Poroto blanco (judía) (Birmania)	2,100
Almendra (Amarga)	280-2,500
Sorgo (planta joven, integral)	Máx. 2,500

*Fuente: Extractado de Eisler, 1991*

### 3.5.- PRODUCCIÓN, MANIPULACIÓN Y USOS DEL CIANURO.

Dada la gran importancia que el cianuro representa, tanto por su consumo habitual en productos para la vida diaria como por su elevada toxicidad, su producción y manipulación constituyen operaciones clave.

#### 3.5.1.- Producción.

En el mundo hay cuatro productores primarios de cianuro sólido, líquido y gaseoso: Dupont y FMC Corporation (en los Estados Unidos), ICI (en Inglaterra) y Degussa Corporation (en Alemania).

La producción anual mundial de HCN es de aproximadamente 1,4 millones de toneladas de HCN de la cual el 20 % se emplea para producir cianuro de sodio (NaCN) con un amplio destino hacia la minería (Fig. 3.3) y el 80 % restante se



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

usa en numerosas actividades industriales, como por ejemplo, en la elaboración de diversos compuestos químicos.



### Usos industriales del cianuro

Figura 3.3. Porcentaje de cianuro de sodio producido usado en minería

El cianuro se produce industrialmente de dos maneras: como subproducto de la fabricación de fibras acrílicas y de ciertos plásticos; o mediante la combinación de gas natural y amoníaco a altas temperaturas y presiones para producir cianuro de hidrógeno (HCN) gaseoso. Posteriormente, este compuesto se absorbe en solución de hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH) para producir el cianuro correspondiente (NaCN o KCN) y agua, en condiciones de elevada temperatura y presión reducida. Luego se elimina el agua mediante secado y filtrado y el cianuro se convierte en briquetas blancas y sólidas de aproximadamente 10 centímetros cuadrados. Las briquetas sólidas de cianuro de sodio se mantienen a temperatura y humedad controladas ya que son estables en ausencia de dióxido de carbono o agua, incluso a elevadas temperaturas. De todos modos, en aire ligeramente húmedo, sufren una hidrólisis muy lenta [8]. La solubilidad del cianuro de sodio es del 37 % a 20 °C, y la del cianuro de potasio, del 40 % a la misma temperatura:



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina



Incluso puede darse una segunda hidrólisis, aún más lenta a temperatura ambiente y que es la causante del olor a amoníaco:



Por último, en el lugar de su fabricación, las briquetas se colocan en contenedores rotulados y sellados para protegerlas y evitar que se aplasten y/o humedezcan. Estos contenedores pueden ser cajas desechables con revestimientos no retornables, cilindros de acero no retornables o recipientes de acero reutilizables.



Figura 3.4. Briquetas de NaCN

En algunas circunstancias, las briquetas llegan a disolver la solución de cianuro transportándola en forma líquida por medio de camiones cisterna especialmente diseñados. La cantidad de HCN presente en el agua depende del pH (Fig. 3.5): a pH 7 el 100 % presente lo está como HCN mientras que a pH 9,3 sólo lo hace el 50 % (según la ecuación [1]).



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Todo el material que sale de la planta productora de cianuro de sodio se acompaña de unas Fichas de Seguridad (FDS) donde figuran los datos químicos y de toxicidad del cianuro de sodio, las instrucciones en caso de accidentes, el número de teléfono para solicitar ayuda en situaciones de emergencia, además de la información adicional del fabricante.

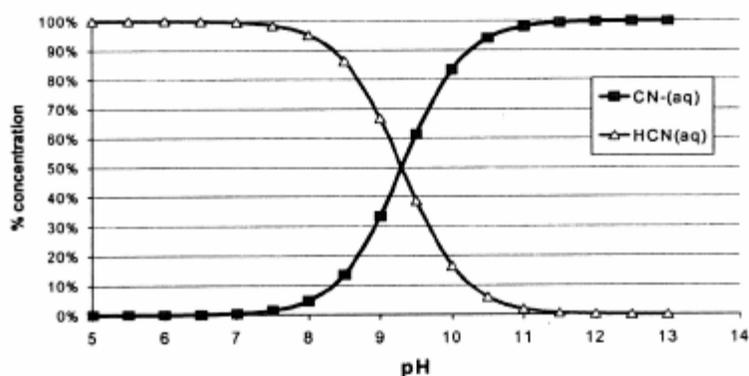


Figura 3.5. Concentración de  $\text{CN}^-$  y  $\text{HCN}$  en agua según el pH

### 3.5.2.- Manipulación.

En las circunstancias concretas de las compañías mineras, la acumulación del cianuro de sodio se realiza en áreas seguras que se mantienen secas, frías, oscuras y ventiladas. En el área de almacenamiento, los paquetes de cianuro se colocan sobre palés en sus contenedores originales sobre un piso impermeabilizado (generalmente de cemento), con una adecuada zona de contención para el caso improbable de derrame (cubetas de retención). Los contenedores vacíos se lavan y el agua de enjuague se utiliza tanto en la planta de recuperación de oro con vistas a aprovechar las pequeñas cantidades de cianuro que podría contener, como se procesa mediante un sistema de tratamiento de residuos siempre bajo unas condiciones controladas y permitidas.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Las compañías mineras mantienen programas especiales de capacitación para todos los empleados que trabajan con el cianuro o cerca de él. También tienen planes de seguridad y manipulación de materiales que han sido preparados por especialistas calificados y supervisados por funcionarios externos de seguridad e higiene del proyecto. Estos protocolos de salud y seguridad asignan responsabilidades muy precisas a los empleados, controlando tanto el manejo como el uso del cianuro de sodio desde el momento de llegada al emplazamiento de la mina, así como durante todo el proceso metalúrgico. En las operaciones de manipulación de cianuro en las minas, monitores de gas de área, una adecuada vestimenta protectora, aparatos respiratorios autónomos y puestos de primeros auxilios equipados con lavajojos y duchas de emergencia son utilizados. Los programas de seguridad e higiene industrial de las empresas incluyen una reserva anual de capacitación del personal, acceso a todas las Fichas de Seguridad, análisis en continuo del aire para garantizar la protección de los trabajadores, así como procedimientos informáticos para documentar todos los datos sobre esta temática.

### **3.5.3- Usos militares del cianuro.**

Uno de los principales motivos que ha ayudado a ampliar la mala prensa que acompaña desde siempre al cianuro es su aplicación para usos militares. Desde los tiempos del Imperio Romano, el cianuro y sus derivados se han utilizado como armas por su elevada toxicidad. Ya en tiempos de Nerón se dice que éste ofrecía a los miembros de su familia que no le eran afines agua de cerezas y laurel con cianuro como componente tóxico principal, para envenenarles.

Pero fue durante la 1ª Guerra Mundial cuando los franceses propusieron el empleo militar del cianuro y del cianhídrico que obtenían mediante destilación de cianuro de sodio con ácido sulfúrico diluido. De todos modos, sus efectos eran menores de



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

lo deseado: el cianhídrico es un gas muy volátil y menos pesado que el aire por lo que persiste sólo unos pocos minutos en aire abierto, siendo muy difícil lograr una concentración elevada de dicho gas sin que se disperse (debe tenerse en cuenta que la munición que entonces se usaba tenía poca carga). El efecto, además, no era acumulativo. Sumado a lo anterior, los alemanes estudiaron el gas y equiparon a sus tropas con máscaras que eran capaces de filtrarlo. La combinación de ambos hechos hizo que el cianuro tuviese escasos resultados armamentísticos.

Por ello, en Septiembre de 1916, los franceses intentaron otro tipo de veneno con base cianuro, el cloruro cianógeno, que es más pesado y menos ligero que el cianhídrico, y que sí es acumulativo en sus víctimas. El gas se obtiene mediante cloración de solución saturada de cianuro de sodio a 0 °C. Tiene los mismos efectos que el cianhídrico pero es más efectivo a concentraciones inferiores dado que produce irritación de ojos y lengua. El cloruro cianógeno puede además matar a un ser humano paralizando el sistema respiratorio.

Pero es a partir de la 2ª Guerra Mundial cuando su poder como arma se desarrolla plenamente. Los nazis utilizaron el cianhídrico sobre una base farmacéutica, el Zyklon B, (un potente fumigante y exterminador de roedores que actualmente aún se utiliza en EE.UU.), para llevar a cabo miles de ejecuciones en sus campos de concentración. A finales de 1980, se tiene constancia de usos del cianuro como veneno contra habitantes de la ciudad Siria de Hama, los de la ciudad kurda de Halabja (en Iraq) y, probablemente, en Shahabad (Irán) durante la guerra de Irán-Iraq.

Actualmente, los soldados americanos siguen investigando su aplicabilidad como arma ante un posible conflicto futuro, convencional o no.



### **3.5.4- Usos industriales del cianuro.**

El cianuro es un compuesto ampliamente utilizado por la industria química (Fig. 3.6). De la producción total mundial de cianuro, anualmente se utilizan más de un millón de toneladas, que representan alrededor del 80 % de la producción total, en la producción de químicos orgánicos como el nitrilo, el nylon y los plásticos acrílicos. Otras aplicaciones industriales incluyen la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el endurecimiento del acero, las aplicaciones fotográficas, como aditivo antiaglutinante en la sal usada para derretir el hielo en los caminos para exterminar a los roedores y depredadores grandes, y en la práctica hortícola, para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas y la producción de goma sintética.

Además, el cianuro se utiliza en productos farmacéuticos como el Laetril, una sustancia para combatir el cáncer, y el Nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial.

Los compuestos de cianuro también se utilizan en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen sus huellas.

El 20% restante de la producción de cianuro se utiliza, como ya se ha indicado, para fabricar cianuro de sodio, una forma sólida de cianuro cuya manipulación resulta relativamente fácil y segura. De este porcentaje, el 90%, es decir, el 18% del total, se destina a la minería en todo el mundo, mayormente para la recuperación de oro.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

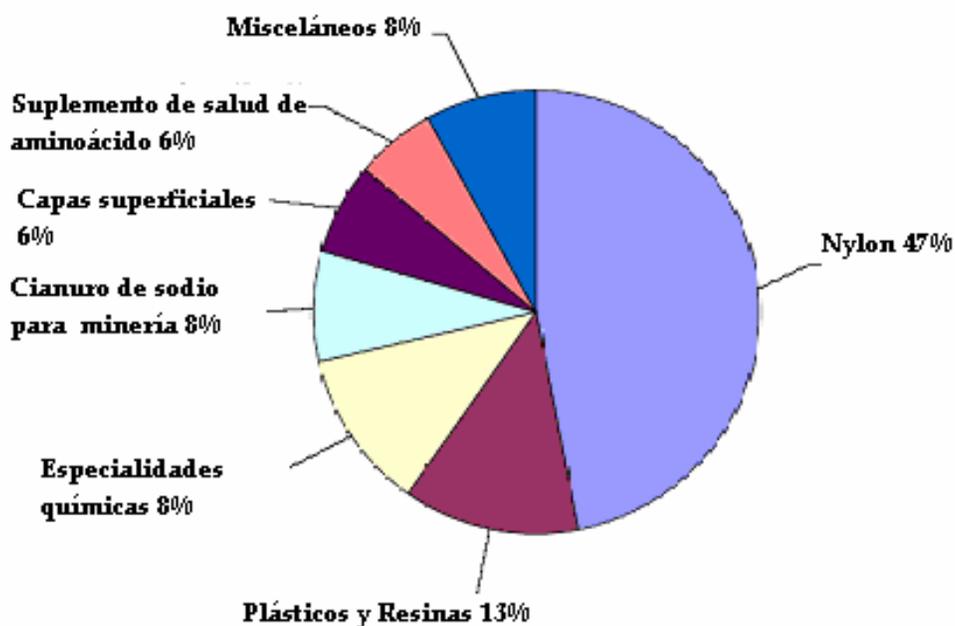


Figura 3.6. Usos industriales del cianuro durante el año 2001 (ICMM)



## **CAPÍTULO 4.- EL CIANURO EN LA MINERÍA DEL ORO.**

### **4.1.- INTRODUCCIÓN.**

Una de las razones por las que se le da al oro un alto valor reside en su elevada resistencia al ataque de la mayoría de los reactivos químicos. Una excepción a este hecho lo constituye el ataque de las soluciones que contienen cianuro y que son capaces de disolver el metal precioso. Por ello el cianuro se utiliza en minería para extraer oro (y plata) de minerales de baja ley que no pueden tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples (trituration o separación por gravedad). Como ya se ha comentado en el capítulo 1 de esta memoria, el método actual de lixiviación cianurada consigue extraer el oro de menas pobres (1- 2 g por tonelada) con rendimientos que llegan al orden del 90 %, resultando ser el más efectivo de todos los desarrollados hasta ahora y, por ello el más utilizado a nivel mundial.

### **4.2.- HISTORIA DEL USO DEL CIANURO EN MINERÍA.**

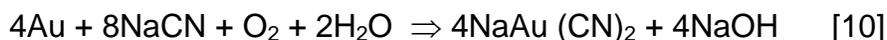
Existen abundantes referencias sobre la utilización del cianuro en diversos procesos metalúrgicos, a pesar del aumento constante de las preocupaciones ambientales por su uso.

Después de que en 1704 Dippel y Diesbach descubrieran el “*azul de Prusia*” (ferrocianuro de hierro), el primer trabajo bien documentado que existe sobre el cianuro lo constituyen los estudios de Scheele (Suecia, 1783) sobre la solubilidad del oro en soluciones de cianuro. A mediados del siglo XIX Faraday en Inglaterra, Elsner en Alemania y Elkington y Bragation en Rusia, estudiaron activamente la química oro-cianuro. Elkington obtiene, alrededor de 1840, la primera patente por el uso de soluciones de cianuro de potasio para galvanoplastiar oro y plata. Pero



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

es Elsner quien lideró las investigaciones con el enunciado de la “*Ecuación de Elsner*”, que describe la extracción del oro del mineral mediante el uso del cianuro, en 1846:



Finalmente, las patentes formalizadas por McArthur y los hermanos Forrest en 1887 y 1888, establecieron efectivamente el proceso vigente de cianuración mediante el uso de una disolución de cianuro y la posterior precipitación por medio del zinc. Se pueden señalar también patentes anteriores en los Estados Unidos relacionadas con la lixiviación con cianuro (Rae en 1869), y con la recuperación a partir de soluciones cloradas utilizando carbón vegetal (Davis en 1880).

La primera planta de cianuración a escala comercial comenzó a funcionar en la Mina Crown de Nueva Zelanda en 1889 (Cassel Cyanide Co) y, hacia 1904, los procesos de cianuración también estaban en marcha en Sudáfrica, Australia, Estados Unidos, México y Francia. Por consiguiente, a comienzos del siglo XX, el uso del cianuro para extraer oro de mineral de baja ley ya era una tecnología metalúrgica plenamente establecida.

Es en 1967 cuando Habashi revisa los estudios efectuados sobre el mecanismo de cianuración existentes hasta ese momento proponiendo la siguiente ecuación para la reacción de disolución del oro en el cianuro:



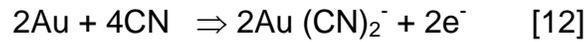
La reacción describe un proceso de corrosión en el cual el oxígeno absorbe los electrones en una zona catódica sobre la superficie metálica, mientras que en una zona anódica del metal éste cede electrones e ingresa a la solución como



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

complejo de cianuro. De este modo, se producen dos reacciones electroquímicas de semicelda, que se balancean mutuamente:

Reacción anódica:



Reacción catódica:

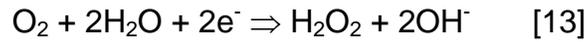


Figura 4.1. Vista de un tanque de lixiviación cianurada (Planta El Valle-2002)



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Para que el proceso de lixiviación sea lo más efectivo posible, los metales preciosos deben entrar en contacto con la solución de cianuro para poder ser disueltos. Si no se puede crear una adecuada superficie de contacto mediante una molienda fina, o bien el oro se encuentra finamente diseminado en matrices de sulfuros o ganga oxidada, se emplean procesos como la tostación, la oxidación acuosa a alta temperatura o la oxidación biológica para destruir los minerales y que la solución de cianuro entre en contacto con los metales preciosos. Los minerales que se engloban en estos grupos se les denominan "*refractarios*", es decir, difíciles de cianurar.

En la ecuación [11] se ve que no sólo hay un reactivo, el cianuro, sino que se necesita también el oxígeno, de gran importancia. Sin aire u oxígeno no hay disolución del oro. Dada la baja solubilidad del oxígeno en agua (entre 4 y 6 mg por litro, dependiendo de la presión y temperatura del lugar), no es de extrañar que el proceso se intente reforzar introduciendo además del aire un oxidante como el oxígeno puro o el agua oxigenada (Lorosch et al, 1990). Estudios recientes han demostrado que la velocidad de lixiviación está condicionada por la cantidad disponible de oxidante. Aunque es necesario tener en cuenta que un exceso de este reactivo puede provocar la disminución en la velocidad de la cianuración debido a la oxidación del cianuro Habashi (1967)

Con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de cianuro de hidrógeno en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los iones de hidrógeno y mantener un pH alcalino. Las adiciones de cal también pueden contribuir a sedimentar las partículas del mineral en la solución de lixiviación cuando se concluyen las reacciones.

Durante el proceso de cianuración de los minerales de baja ley, se producen varias reacciones secundarias con distintos constituyentes minerales que no son



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

metales preciosos generando subproductos no deseados que aparecen en los efluentes de la planta, con importantes consecuencias medioambientales. Estos constituyentes, que pueden estar presentes en concentraciones mucho mayores que los metales preciosos en el mineral (cobre, zinc, níquel, arsénico, antimonio, sustancias carbonatadas y un gran número de sulfuros), y que pueden reaccionar o interactuar con la solución de lixiviación consumiendo grandes cantidades de dicho reactivo, se denominan cianicidas.

### **4.2.1.- Reacciones del cianuro con el cobre y con el hierro**

En las aguas residuales objeto de estudio para el presente trabajo, los únicos metales que aparecen en un porcentaje destacable son el cobre y en menor medida el hierro. Por ello, se realiza a continuación una breve descripción de las reacciones que tienen lugar entre el cianuro y estos dos metales.

#### Reacciones con el cobre.

El cobre, al igual que los metales preciosos, forma complejos estables con el cianuro. Se observa que en las pulpas minerales que contienen cobre metálico se lixivian con más dificultad los metales preciosos, probablemente debido a que el cobre compite con ellos por el cianuro disponible.

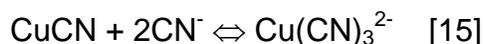
Si bien se considera que el cobre tiene dos estados de oxidación en solución (cuproso y cúprico), el ion cúprico es inestable en presencia del cianuro, por lo que parte de este se reducirá, para luego precipitar como cianuro cuproso:





## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Si existe suficiente cianuro en la solución, el ion cuproso no precipitará, estabilizándose en solución (predominantemente en concentraciones bajas) como el complejo triciano cuprito:



Los resultados experimentales muestran que los minerales oxidados de cobre (azurita, malaquita, cuprita, crisocola), sulfuros (calcocita, calcopirita, bornita), sulfosales (enargita, tetrahedrita) y cobre nativo, reaccionarán con las soluciones de cianuro para producir complejos de cianuro de cobre en solución (Hedley y Tabachnik, 1968). De éstos, la crisocola, la calcopirita y la tetrahedrita son los menos reactivos.

Tras el proceso de cianuración, el cobre es recuperado junto con el oro formando parte del doré que se obtiene en la planta. Su separación de los metales preciosos puede ser difícil, disminuyendo el pago efectuado por las empresas receptoras del producto.

El cobre disuelto en el proceso de cianuración, o añadido como catalizador como parte de un proceso de destrucción de cianuro, deberá precipitarse como cianuro cuproso o hidróxido cuproso/cúprico una vez que el cianuro libre haya sido eliminado a un nivel suficientemente bajo. Sin embargo, la experiencia demuestra que el cobre puede persistir en efluentes tratados provenientes del procesamiento de minerales de oro en niveles superiores a los calculados para el equilibrio con el cianuro presente (Higgs, 1990). Existen dos posibles explicaciones para ello:

- El cobre se precipita como un coloide y se determina como cobre disuelto en el procedimiento analítico, u



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

- Otros iones (posiblemente orgánicos) han formado complejos con el cobre, que pueden o no incluir cianuro.

### Reacciones con el hierro.

El hierro se halla presente en mayor o menor medida en casi todos los minerales sometidos a procesos que involucran el uso de cianuro. Afortunadamente, las soluciones de cianuro ejercen poco efecto sobre el hierro metálico y sobre la mayoría de los minerales de hierro. Por consiguiente, el equipo en el cual se manipulan las soluciones de lixiviación puede estar fabricado de acero sin consideraciones de protección especial contra la corrosión. No obstante, el cianuro reaccionará con las sales de hierro disueltas y con algunos minerales de hierro.

Al igual que con otros metales del grupo de transición, el hierro (férrico y ferroso) formará complejos estables con el cianuro dependiendo de su estado de oxidación: ferrocianuros (si el hierro se encuentra en estado ferroso) o ferricianuros (si el hierro se encuentra en estado férrico). En el caso de los ferricianuros y ferrocianuros alcalinotérreos y de metales alcalinos, son solubles en agua mientras que los ferricianuros y los ferrocianuros de metales pesados no lo son. También existen formas estables de ferricianuros y ferrocianuros mixtos que involucran complejos con seis iones cianuro como ligantes, como el ferrocianuro de potasio cuproso ( $\text{Cu}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) o el ferricianuro de potasio de zinc ( $\text{ZnKFe}(\text{CN})_6$ ), entre otros.

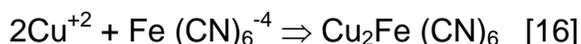
Los complejos de cianuro de hierro se distinguen de otros complejos (como por ejemplo, de los complejos de cianuro cúprico) por su estabilidad cinética, ya que pueden permanecer como tales durante largos períodos de tiempo en condiciones en las que deberían descomponerse. Para lograr la destrucción del cianuro, el ion debe disociarse, pero lo hace de una manera muy lenta. El cianuro ligado al hierro



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

en el ferricianuro no puede ser destruido por cloración, y el ferricianuro no será eliminado mediante procesos basados en la oxidación del cianuro. Para conseguir que la disociación de los complejos de cianuro de hierro en los efluentes se de a velocidades elevadas, se ha demostrado la eficacia de la radiación ultravioleta (Scott, 1989), pero aún así, el proceso es muy lento y no permite su aplicación en procesos industriales. Por ello, los procesos de tratamiento de efluentes utilizan metales como el cobre, que actúa como catalizador redox, para la eliminación tanto del ferrocianuro como del ferricianuro, ya que la conversión de los ferrocianuros a ferricianuros puede tener lugar en forma reversible por acción de agentes reductores u oxidantes (Latimer, 1952),

Al añadir el cobre, cuando el cianuro remanente no puede mantenerlo en solución, los complejos de cianuro de hierro precipitarán de acuerdo a las siguientes reacciones:



Existen también otros procesos de eliminación basados en la precipitación del *azul prusiano* (ferrocianuro férrico) o del *azul de Turnbull* (ferricianuro ferroso):





### 4.3.- ACCIDENTES EN MINERÍA.

A pesar de las medidas de seguridad que siempre se han aplicado para la utilización del cianuro en minería, el proceso metalúrgico de cianuración, como ocurre con todos los desarrollos industriales, no está exento de accidentes que han puesto en alerta a la opinión pública. Los accidentes que vamos a destacar a continuación son los catalogados como *graves*, es decir, aquéllos cuya magnitud y gravedad hacen que sus consecuencias superen los límites de las industrias en los que han ocurrido. Son accidentes con una especial repercusión en la sociedad debido a la gravedad de sus consecuencias: graves daños al medio ambiente, pérdidas materiales, e incluso heridos y víctimas mortales. Se realiza a continuación un resumen de los accidentes más importantes acaecidos en los últimos años.

- *Accidente de Baia Mare (Rumanía), 2000.*

El 30 de enero de 2000 se rompió un dique de contención en la fundición Aurul de Sasar (Rumanía), donde se tratan los residuos de la mina de oro de Baia Mare. Se calcula que unos 100.000 m<sup>3</sup> de barro y aguas residuales (con una concentración de 126 mg de cianuro por litro) se vertieron por los canales de desagüe al río Lapus, un afluente del Somes (Szamos), a través del cual alcanzaron el río Tisza y el curso superior del Danubio a su paso por Belgrado, desembocando finalmente en el mar Negro. Las mediciones realizadas el 1 de febrero de 2000 en la localidad de Satu Mare, a orillas del Somes, revelaron que la concentración máxima de cianuros era de 7,8 mg por litro (el límite máximo aplicable a las aguas superficiales es de 0,01 mg por litro).

La fuerte contaminación tuvo graves repercusiones sobre la biodiversidad, los ecosistemas fluviales, el abastecimiento de agua potable y las condiciones socioeconómicas de la población local.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina



Figura 4.2. Recorrido del derrame de Baia Mare

Una ola tóxica de 30 a 40 kilómetros de longitud aniquiló la flora y la fauna del curso central del río Tisza; el fitoplancton y el zooplancton se extinguieron al paso de la mancha y los peces murieron en el acto o poco después, cifrándose las pérdidas en cientos de miles de euros. Transcurridas cuatro semanas, podía medirse el derrame de cianuro en el delta del Danubio, a 2.000 Km. del origen del vertido aunque después de pasar la mancha de cianuro, los microorganismos acuáticos se recuperaron con rapidez.

Fruto del accidente, y a petición de los gobiernos de Hungría, Rumanía y la República Federativa de Yugoslavia (RFY), el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) envió un equipo de expertos internacionales a la zona afectada para realizar un análisis científico de los daños ambientales causados por el vertido y analizar la información relacionada con dicho vertido y sus implicaciones para el medio ambiente, así como recomendar la adopción de medidas de prevención y procedimientos de actuación en casos similares que pudiesen ocurrir en el futuro.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina



Figura 4.3. Rivera del río Tisza

- *Accidente en la Mina de Tolukuma, Papua Nueva Guinea, 2000.*

En Marzo de 2000, un helicóptero dejó caer una tonelada de cianuro de sodio mientras volaba hacia la mina de Tolukuma. Hasta 150 kilogramos de cianuro desaparecieron disolviéndose en un bosque tropical.

- *Accidente en la Mina de Kumtor, Kyrgyzstan, 1998.*

En 1998, un camión de transporte con dirección a la mina de Kumtor cayó de un puente derramando 1.762 Kg. de cianuro de sodio en el Río Barskoon. Los informes indican que dos personas murieron envenenadas por cianuro, casi cien personas fueron hospitalizadas y mil habitantes necesitaron ayuda médica. El gobierno solicitó una compensación económica de 8,4 millones de dólares por daños al medio ambiente.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

- *Accidente en la Mina de Homestake, South Dakota, USA, 1998.*

Entre seis y siete toneladas de desechos cianurados fueron derramados en la Quebrada Whitewood provocando la muerte de un gran número de peces.

- *Accidente en la Mina de Oro Omai, Guyana, 1995.*

El desplome de la represa de la mina permitió que se descargaran más de 3,2 billones de litros de desperdicios contaminados con cianuro en el Río Omai, afluente del Essequibo, a donde llegaron. Un estudio realizado por la Organización Panamericana de la Salud (OPS), mostró que la catástrofe ocasionó la destrucción de toda la vida acuática en la quebrada, de 4 kilómetros de longitud, que corre entre la mina y el Río Essequibo. Finalmente, el cianuro se diluyó rápidamente en el río Essequibo, hasta alcanzar niveles no dañinos.

- *Accidente en la Mina de Harmony, South Africa, 1994.*

El fallo de una represa minera abandonada provocó la inundación de un complejo de apartamentos con lodo contaminado con cianuro. Murieron diez mineros.

- *Accidente en la Mina de Oro Summitville, Colorado, USA, 1992.*

Descargas planificadas y fugas accidentales de cianuro y de metales pesados mataron toda vida acuática a lo largo de 27 kilómetros del Río Alamosa. Hasta ahora se han gastado 150 millones de dólares para limpiar la zona.

- *Accidente en la Mina de Echo Bay, Nevada, USA, 1990.*

Novcientas aves murieron al beber agua cianurada de una balsa de contención.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

- Accidente en la Mina de Oro Brewer, South Carolina, USA, 1990.

Un derrame accidental de cianuro contaminó 80 kilómetros del Río Lynches y mató a más de 11.000 peces. Es probable que la presencia de metales pesados, complejados con el cianuro, contribuyera a la matanza.

- Accidente en la Mina de Richmond, South Dakota, USA, 1989.

Residuos contaminados con cianuro mataron a 10.000 truchas en un río de los Cerros Negros de South Dakota.

### 4.4.- EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ORO DE LA PLANTA “EL VALLE” (BOINÁS).

Los minerales de la planta “*El Valle*” de Boinás, desde su entrada en planta en camiones-volquetes de 100 t procedente de la explotación, sufrían, durante los diez años en que estuvo en actividad la explotación, una serie de tratamientos mediante diversos procesos para obtener los productos vendibles en forma de concentrados de oro, plata, cobre y en forma de lingotes de oro y plata.

El tratamiento se realizaba en diferentes áreas o secciones de la planta, según el siguiente orden:

- Trituración
- Trituración De Pebbles
- Molienda
- Gravimetría
- Flotación



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

- Lixiviación (con cianuro y carbón activo, proceso CIL) y Descontaminación de residuos.
- Desorción del carbón
- Fundición del oro

La planta dispone también de una serie de servicios auxiliares como son:

- Suministro de agua
- Suministro de aire
- Reactivos
- Infraestructura (edificios, oficinas, vestuarios, comedor, sala de primeros auxilios, taller electromecánico y almacenes, laboratorio químico y oficinas generales. Estas últimas fuera de la zona vallada de la planta).

El tratamiento del mineral procedente de la mina comenzaba en la sección de trituración, donde se reducía a un tamaño de 153 mm y se depositaba en una tolva de 100 t. Desde aquí se enviaba a la sección de molienda en húmedo para una segunda reducción de tamaño con objeto de liberar los metales valiosos: oro, plata, cobre y sulfuros metálicos, de los minerales estériles o ganga.

La pulpa molida se hacía pasar por una batería de hidrociclones donde el rebose (más ligero) se enviaba a flotación y 1/3 del hundido (material más denso) se sometía a un proceso de gravimetría en espirales de concentración, mesas vibratorias y concentradores centrífugos Knelson. Los otros 2/3 restantes eran devueltos a la sección de molienda.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

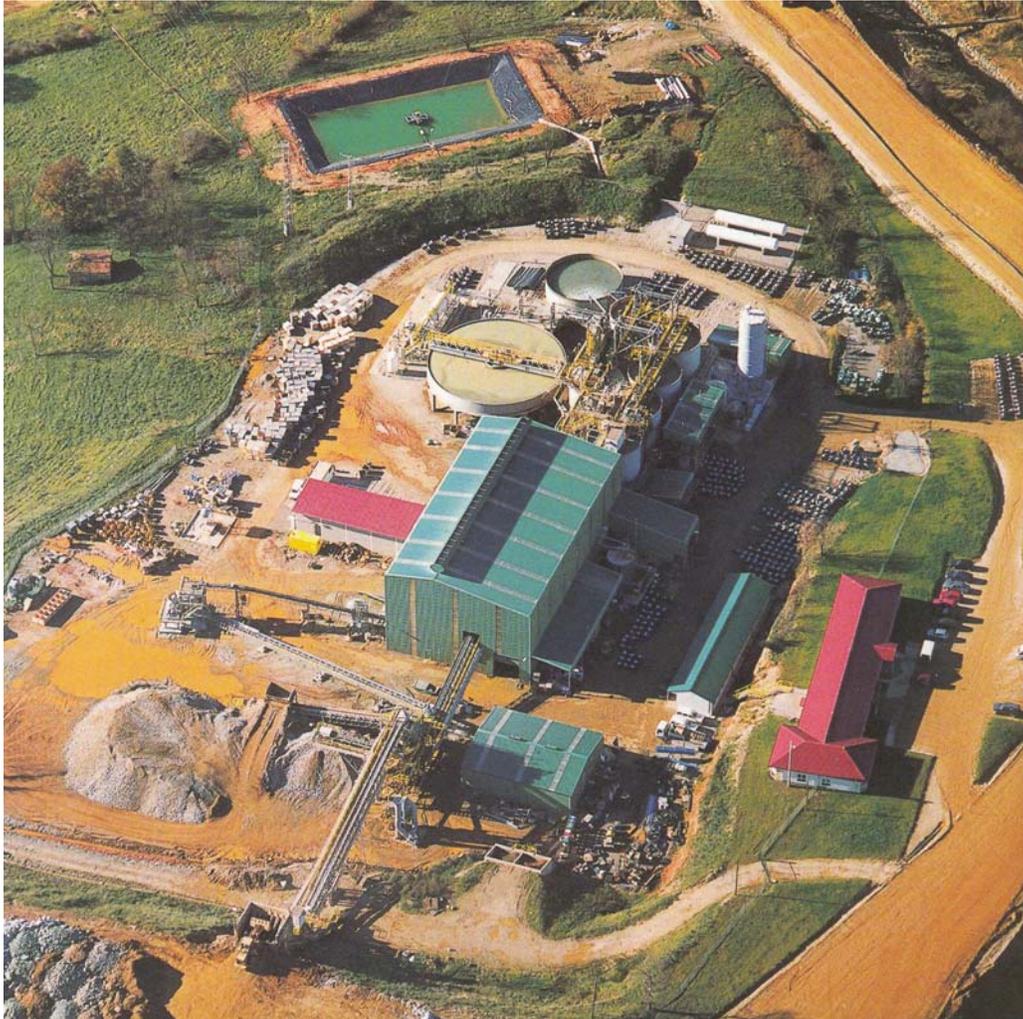


Figura 4.4. Vista de la planta de tratamiento El Valle (Boinás)

De la sección de gravimetría se obtenían 3 productos finales: un concentrado gravimétrico de baja ley y 2 concentrados de alta ley, uno obtenido vía mesas vibratorias y otro obtenido vía concentradores Knelson.

De la sección de flotación se obtenían 2 productos finales: un concentrado de baja ley y uno de alta ley.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

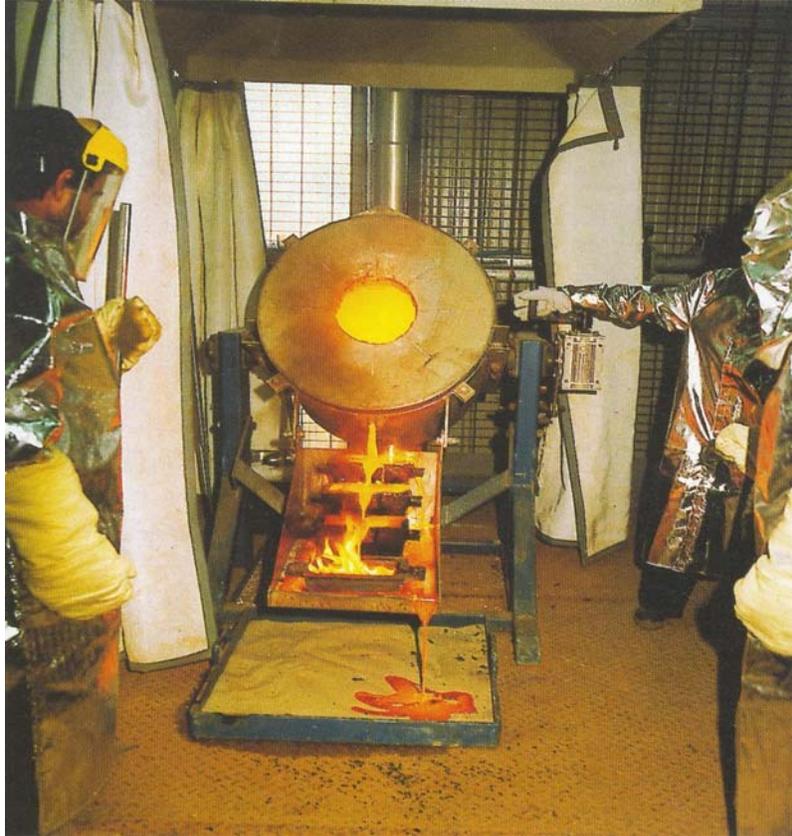


Figura 4.5. Vista de la etapa de fundición (Planta El Valle)

Los residuos de la flotación, aún con oro y plata muy finos y algo de cobre, se espesaban y enviaban al área de lixiviación con cianuro (cianuración), realizándose al mismo tiempo una adsorción con carbón, para la recuperación del oro y plata con muy poco cobre. Es el proceso denominado Carbón en lixiviación (CIL).

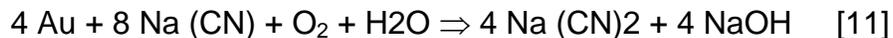
Para cumplir con la legislación actual, los residuos de este proceso de cianuración sufrían un proceso de descontaminación mediante la utilización de anhídrido sulfuroso líquido como detoxificante, antes de su envío a la Presa de Residuos.



### 4.4.1.- El Proceso de cianuración.

Para conseguir recuperar los metales valiosos de granulometría muy fina una vez tenían sus superficies expuestas (liberadas), se aplicaba el proceso de cianuración a los residuos del proceso de flotación de la Planta, mediante su disolución con cianuro sódico.

La reacción química que tiene lugar durante el proceso de cianuración es, como ya se ha señalado anteriormente, la de Elsner según la ecuación [11], potenciando el proceso, en este caso, inyectando aire en los tanques de proceso:



Tras la disolución es necesario separar los estériles de la solución fértil o madre y, posteriormente, recuperar los metales preciosos de esta solución. En la actualidad, existen fundamentalmente dos procesos industriales:

➤ Merrill Crowe:

Tras la separación de los sólidos de la solución fértil (filtración o contracorriente y decantación) se recupera el oro por precipitación cementante con polvo de zinc. El zinc sustituye al oro o plata en el compuesto soluble aurocianuro o argento-cianuro, quedando disuelto y precipitando el oro. Posteriormente, el precipitado se filtra, calcina y funde para obtener el oro-plata en lingotes (bullón).

➤ Adsorción con carbón activado, con varios métodos:

- a) Carbón en Pulpa (CIP): primero se cianura y posteriormente, en otros tanques, se adsorbe el aurocianuro sobre el carbón.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

- b) Carbón en Lixiviación (CIL): la disolución con cianuro y la adsorción con carbón activo tiene lugar al mismo tiempo en los mismos tanques.
- c) Carbón en Lixiviación con Oxígeno (CIL O): igual que el anterior, introduciendo además oxígeno para mejorar las condiciones lixiviantes del cianuro.

En el caso de la planta “El Valle”, el proceso de cianuración tenía lugar mediante el proceso de carbón en lixiviación o CIL en un único tanque de lixiviación y 5 tanques de adsorción. Los seis tanques tenían 9,2 m de diámetro y 10,6 m de altura y contaban con deflectores para una mejor mezcla de la pulpa con los reactivos, a través de cuyos ejes huecos, se soplaba aire a baja presión. Se eligió este proceso porque aparte de la menor inversión en equipos, tiene la ventaja de mejorar la eficiencia de la lixiviación.

El tanque de lixiviación recibía, además de la pulpa espesada al 40 %, flujos residuales de la planta como el electrolito agotado o residuos del proceso de detoxificación del cianuro. Para el proceso se añadían también lechada de cal para ajustar el pH en valores de 10,5-11,0 y solución de cianuro para mantener la concentración en unos 0,75 g/l (500 ppm).

Tras cuatro horas de permanencia en el tanque, la pulpa era transferida mediante un canal a los 5 tanques de cianuración/adsorción con carbón activado en suspensión para la lixiviación y adsorción del oro. Cada tanque disponía de cribas que retenían el carbón pasando sólo el flujo de pulpa de uno a otro. De este modo la pulpa se iba empobreciendo en oro del primero al quinto tanque, mientras que el carbón se enriquecía en metal del quinto al primer tanque. La pulpa residual del último tanque, con muy poco contenido en cianuro, pasaba al tanque de detoxificación.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Posteriormente, el carbón cargado de metales preciosos se “desorbía” con solución de sosa cáustica y cianuro, pasando nuevamente a una solución concentrada en Au-Ag que, por electrólisis, precipitaba en cátodos de lana de acero. Los metales preciosos precipitados sobre los cátodos se recogían por limpieza con agua a presión y posteriormente se secaban. Estos lodos recogidos mezclados con las cantidades adecuadas de fundentes se sometían a fusión para obtener el oro-plata en lingotes (bullón).

### **4.4.2.- Factores que influyen en el proceso de cianuración de la planta “ El Valle”.**

#### 1.- Aireación y suministro de oxígeno.

No se sabe con exactitud la cantidad máxima de oxígeno que se podía disolver en las condiciones locales. La experiencia demostró que era suficiente el oxígeno disuelto por inyección de aire en los tanques. La cantidad estaba alrededor de 4 mg/l.

#### 2.- Cianuro en los tanques.

Se añadía suficiente cianuro para mantener la máxima disolución de metales preciosos, teniendo en cuenta que todo el cianuro en la pulpa residual, tanto el CN libre como el complejo con metales, tenía que ser posteriormente descontaminado, con el consiguiente gasto de detoxificante (reactivo caro). Como ya se ha señalado anteriormente, se intentaba mantener una concentración de unas 500 ppm en cianuro.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

### 3.- Dilución de la pulpa.

El control de la “dilución” de la pulpa, porcentaje de sólidos o densidad de pulpa, es de gran importancia. Si la densidad es alta, es decir, si se trabaja con un alto porcentaje de sólidos, la pulpa es demasiado viscosa y se dificulta la reacción del cianuro con las partículas, afectando la eficacia de la disolución (si el % de sólidos en la pulpa es muy alto, su densidad aumenta, y se hace mayor que la del carbón, por lo que éste último flota, obteniéndose bajas extracciones). Si por el contrario la densidad es baja, se trabaja con bajo porcentaje de sólidos, aumentando el flujo y disminuyendo el tiempo de contacto en los tanques, con resultados también adversos en cuanto a recuperación. Por tanto, es necesario que el carbón se encuentre uniformemente distribuido por la pulpa, para mejorar el contacto pulpa-carbón. Es por ello por lo que se instaló un espesador en la cabeza de lixiviación (espesador CIL) para espesar la pulpa y, a partir de ahí, diluirla con agua de proceso a la densidad requerida, que generalmente era del 40%.

### 4.- pH

El diagrama Eh-pH para el sistema oro-cianuro-agua (mostrado en la figura 15) indica que la diferencia de potencial entre las líneas que definen la reacción anódica (oxidación del oro) y la catódica (reducción del oxígeno) es máxima a valores de pH entre 9 y 9,5. Esta diferencia de potencial conviene que sea máxima, ya que es la “fuerza” electroquímica que potencia la disolución del oro. En algunos casos, el pH puede ser ligeramente reducido, para evitar algunas otras reacciones indeseables, cuando hay cianidas presentes, como el arsénico o el antimonio.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

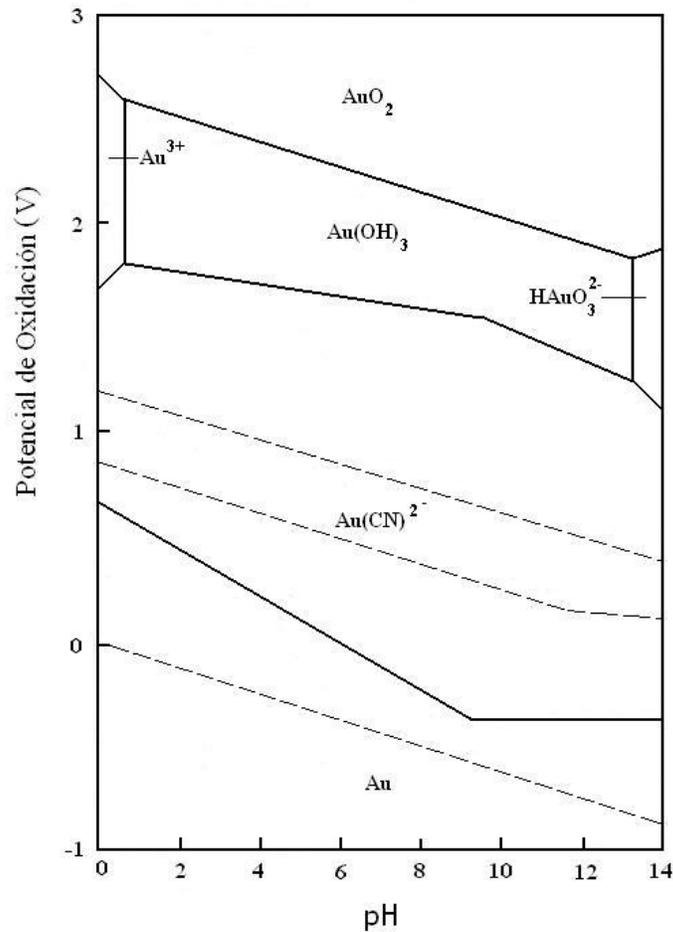


Fig. 4.6. Diagrama Eh-pH del Au-H<sub>2</sub>O-CN (Marsden y House, 1993)

El carbón cargado pasa a la siguiente sección de Desorción para descargar los metales preciosos en una solución rica y recuperarlos en la sección de Electrólisis. Parte del carbón, ya sin metales, se trata en un horno para su regeneración (pirólisis), es decir, para recuperar su poder adsorbente. En la figura siguiente se esquematiza el proceso llevado a cabo en la planta de tratamiento.



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

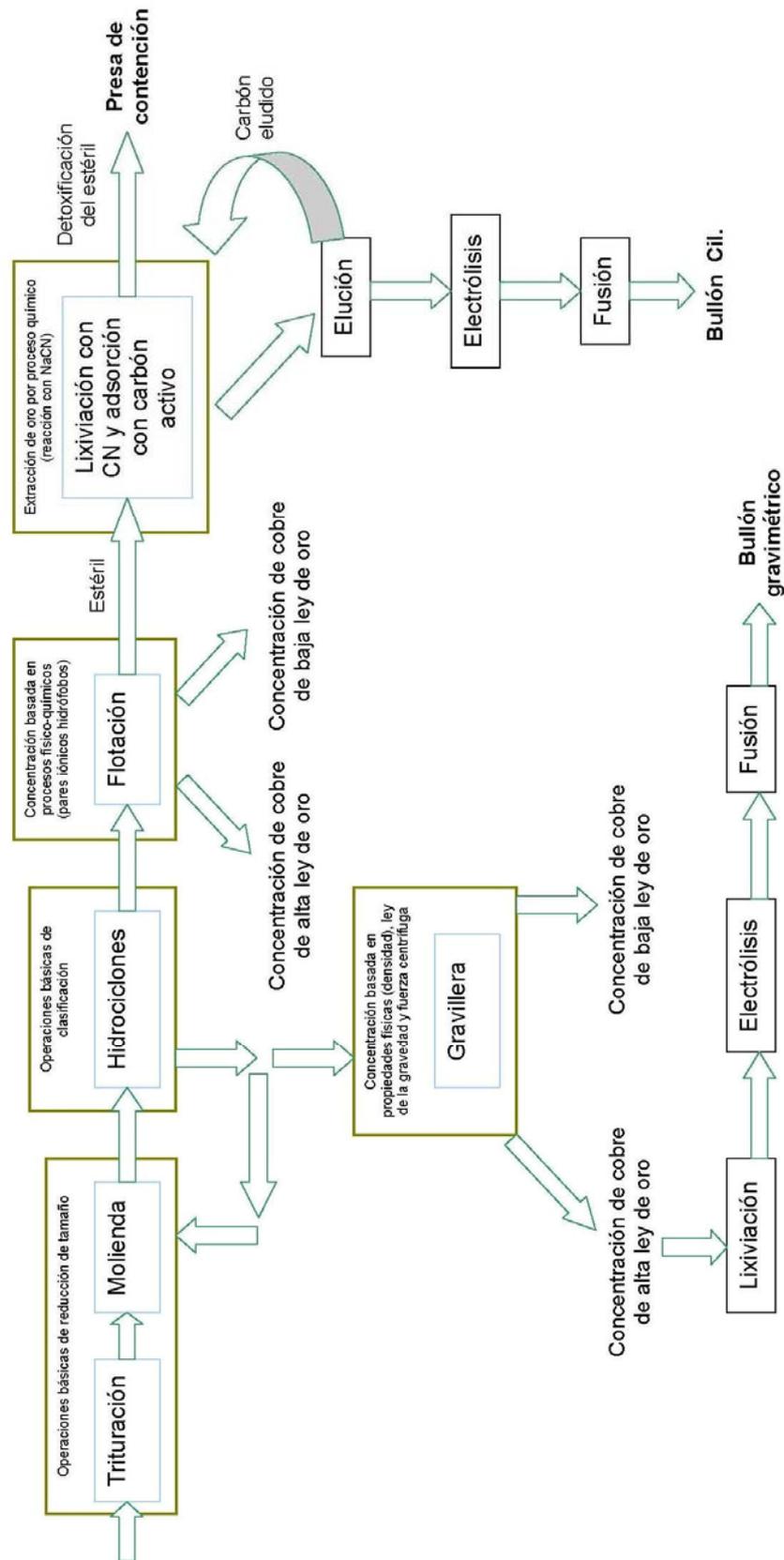


Figura 4.7. Procesos de tratamiento del oro (Planta El Valle)



## **CAPÍTULO 5.- TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN UN PROCESO DE CIANURACIÓN.**

### **5.1.- INTRODUCCIÓN.**

Una vez que se ha recuperado el oro de la solución cianurada, ésta queda desprovista de metal, pero sigue conteniendo cianuro. Durante las dos décadas pasadas, las industrias química y minera lograron grandes avances en la manipulación de estas soluciones residuales cargadas de cianuro de manera que no perjudiquen a la salud pública o al medioambiente. Actualmente se utilizan dos tecnologías, con frecuencia en forma combinada, para satisfacer los requisitos que reglamentan la descarga de soluciones cianuradas: el tratamiento y/o el reciclado.

### **5.2.- RECICLADO.**

Aunque las tecnologías desarrolladas para la detoxificación del cianuro se han centrado en sistemas de paso único, es decir, de destrucción, actualmente existen procesos de recuperación que permiten su reutilización. Se reduce de este modo al mínimo la cantidad total de cianuro utilizado, así como las concentraciones de reactivo en las soluciones residuales, disminuyendo los costes operativos de las minas. La recuperación y reciclado de cianuro se utilizan desde la década de 1930, especialmente en Flin Flon (Manitoba, Canadá), Pachuca (Hidalgo, México) y Golconda Minerals (Tasmania, Australia). El proceso básico abarca tres pasos: control de pH, volatilización en condiciones muy controladas y captura del cianuro liberado.

Los recientes avances de la ingeniería han convertido a este proceso en una posibilidad mucho más atractiva de lo que resultaba en el pasado. En la última década ha sido adaptado al tratamiento de lodos en un proceso comercial patentado denominado Cyanisorb. Dicho proceso se está aplicando en la Mina

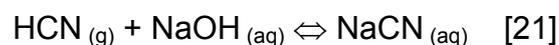
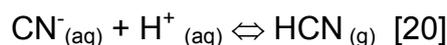


Golden Cross (Waikato, Nueva Zelanda) y en la Mina Delamar Silver (Idaho, EE.UU.). Recientemente, se han abierto dos plantas más de Cyanisorb en Brasil y Argentina.

En la actualidad, las investigaciones sobre la recuperación del cianuro continúan. Se siguen realizando pruebas con distintos tratamientos que permiten la separación de los complejos de cianuro de las soluciones para posteriormente absorberlos, por ejemplo, en perlas de resina de poliestireno denominadas Vitrokele (proceso Cyanosave). Modificaciones de este proceso pueden aplicarse a soluciones o a los lodos, recuperándose tanto el cianuro como los metales. El reactivo recuperado se recicla luego para utilizarlo en la planta de recuperación de oro. Aunque se han registrado pruebas exitosas del proceso en minas de Canadá, Australia y los Estados Unidos, todavía no existe ninguna planta comercial y la investigación continúa.

### **5.3.- EL PROCESO AVR PARA LA RECUPERACIÓN DEL CIANURO.**

Este método puede ser empleado para la eliminación de complejos cianurados disueltos en un efluente. El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) consiste en provocar un descenso del pH de la solución, utilizando ácido sulfúrico, para favorecer de este modo la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio en contracorriente. Durante todo el proceso se extremen las precauciones para asegurar que, en todo momento, el pH de la solución esté en el rango alcalino, de forma que el ácido cianhídrico no se escape hacia la atmósfera (ecuación [11]). Las reacciones que tienen lugar son:





## **Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

El cianuro de sodio formado según la reacción [21] puede ser recirculado al proceso de lixiviación, influyendo positivamente en la economía del proceso de cianuración.

A la solución detoxificada, se le añade cal en forma de caliza para promover la precipitación de los metales pesados que pueda contener la solución. Según pruebas piloto, los valores de cianuro total del efluente pueden ser reducidos por esta vía desde 330 mg/l a menos de 2 mg/l (Smith y Mudder 1991).

Aunque no se ha extendido su aplicación, el proceso se empleó durante varias décadas, sobre todo en la minería sudamericana y en algunas explotaciones de Australia, como la mina Beaconsfield, en Tasmania. En este caso, el sistema se diseñó con unos altísimos niveles de seguridad, incorporando un sistema estanco que trabaja en depresión. La recuperación de reactivo alcanzada era muy buena, llegando al 95 % (Smith y Mudder 1991).

La gran ventaja del proceso es obvia, sobre todo en minas remotas: el reactivo es reciclado, y los costes de operación reducidos. Además, se evita el problema de toxicidad en la solución residual debida a los productos de oxidación del cianuro (cianato, tiocianato y cloraminas).

Pero su mayor limitación radica en su elevada complejidad cuando se compara con otras alternativas. Implica la manipulación de grandes cantidades de ácido cianhídrico, que es la más letal de todas las especies cianuradas. Por otra parte, no se ha podido llegar a demostrar que la calidad de los efluentes, una vez tratados, sea lo suficientemente buena como para una descarga directa.



#### **5.4.- PROCESOS DE DESTRUCCIÓN.**

Como ya se ha señalado anteriormente, los procesos de destrucción del cianuro, son los más utilizados actualmente por su nivel de eficacia.

Una vez extraído el oro de la solución, los residuos del proceso CIL (CIP o CIL O) presentan cianuro residual en proporciones que pueden variar entre 400 y 600 mg/l de cianuro disociable en ácido débil, y que es necesario descontaminar antes de su envío a la Presa de Residuos, ya que el límite máximo permitido en caso de un hipotético vertido es de 0,5 mg/l de cianuro total.

Existen varios tratamientos químicos para la descontaminación de este cianuro, todos basados en la oxidación del cianuro a cianato, diez mil veces menos tóxico y posteriormente disociable en dióxido de carbono y nitrógeno:

- Dilución
- Degradación natural
- Oxidación química
- Precipitación
- Biodegradación
- Otros

En la tabla 5.I se presenta una comparación de los procesos más utilizados para el tratamiento de los residuos cianurados.



Tabla 5.1. Comparación de los distintos procesos de tratamiento del cianuro.

Procesos de Tratamiento	Eliminación de Cianuro de Hierro	Eliminación de cianuros WAD	Aplicación a lodos	Aplicación a Soluciones
SO <sub>2</sub> /Aire	✓	✓	✓	✓
Peróxido de Hidrógeno	✓	✓		✓
Acido Caro		✓	✓	
Cloración Alcalina	✓	✓		✓
Precipitación con Hierro	✓	✓	✓	✓
Carbón Activado	✓	✓		✓
Biológico	✓	✓		✓
Recuperación de Cianuro		✓	✓	✓
Atenuación Natural	✓	✓	✓	✓

#### **5.4.1.- Dilución.**

Consiste en diluir las soluciones contaminadas hasta niveles permitidos. No es un método aceptado legalmente, pues la contaminación, aunque diluida, se acumula en el medioambiente. De todos modos, existen indicios de que sigue siendo una práctica habitual en países subdesarrollados.

#### **5.4.2.- Degradación natural.**

Los procesos de degradación natural reducen la toxicidad de los compuestos cianurados a lo largo del tiempo. Los principales mecanismos responsables de esta transformación son la volatilización de las fases gaseosas, la oxidación natural, la adsorción en superficies minerales, las reacciones de hidrólisis, la biodegradación (bacteriana) y la precipitación de compuestos insolubles.



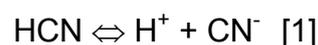
A pesar de que todos estos procesos son efectivos, presentan el inconveniente de tener una cinética demasiado lenta como para poder ser considerados útiles a nivel industrial. Dependen, además, de la localización geográfica de las instalaciones, pues este parámetro condiciona las condiciones climáticas en las que se produce la degradación.

Los porcentajes de degradación varían según las especies presentes, y según los parámetros físico-químicos de la solución, con lo cual, la evaluación de la medida en que tendrá lugar una detoxificación natural de un efluente dado (y en unas determinadas condiciones) es algo muy complejo, y no se puede tomar su valor como medida para realizar un control riguroso del efluente (al menos, no exclusivamente).

De todas formas, la degradación natural tiene lugar en mayor o menor medida tanto en las balsas de estériles, en las pilas de lixiviación o en los tanques de lixiviación y en los sistemas de adsorción con carbón activado.

#### *5.4.2.1.- Volatilización.*

Como ya se ha indicado, el cianuro libre existe en solución acuosa en equilibrio con el ácido cianhídrico. Así, debido a su baja temperatura de volatilización (en torno a los 26 °C) y a su elevada presión de vapor (100 KPa a dicha temperatura), el ácido cianhídrico se volatiliza desde la solución, diluyéndose en la atmósfera en fase gaseosa, desplazando así la reacción [1]:



hacia la derecha, en virtud del principio de Le Chatelier, con la consiguiente detoxificación de la disolución. La tasa de volatilización del ácido cianhídrico desde la solución se incrementa con:



- (a) Un descenso del pH (que desplaza el equilibrio hacia la generación de la fase más volátil).
- (b) Un aumento de la temperatura.
- (c) Un incremento en la aireación de la solución (agitación).
- (d) Un incremento del área de exposición de la solución (diseño de balsas de almacenamiento de gran superficie y poca profundidad).
- (e) La presencia de catalizadores como el cobre o el carbón activado (generalmente presentes, el primero por aparecer de forma generalizada en menas auríferas y el segundo por formar parte del proceso de recuperación del oro a partir de la solución cargada).

Se suele expresar la tasa de volatilización como vida media del cianuro libre presente en la solución, parámetro éste que puede variar desde unas pocas horas (para soluciones altamente aireadas en presencia de carbón activado) hasta varios meses (para soluciones almacenadas a bajas temperaturas). También se debe tener en cuenta la acción de la dilución de la solución mediante el agua de lluvia que, junto con la adsorción de CO<sub>2</sub> en la interfase aire-solución, actúa descendiendo el pH de la solución, favoreciendo la volatilización del ácido cianhídrico.

La tasa de emisión de ácido cianhídrico a la atmósfera se puede expresar empíricamente, a partir del equilibrio teórico de soluciones cianuradas al aire, a diferentes valores de pH y temperatura (Menne, 1997):

$$[\text{HCN}]_{\text{aire}} = [(1470/T) \exp. (9275-2292/T)] / [1 + 10^{(\text{pH} - 9.3)}] \quad [22]$$



donde HCN representa los mg de HCN/N·m<sup>3</sup> de aire por mg/l de NaCN (o equivalente) en la solución y T la temperatura, en unidades absolutas.

#### *5.4.2.2.- Adsorción por diversas fases minerales.*

Ciertas especies minerales pueden llegar a ayudar a la destrucción del ión cianuro y de los compuestos cianurados. Por ejemplo, se ha demostrado que determinados materiales carbonosos pueden adsorber en su superficie hasta 0,5 mg CN<sup>-</sup>/g. Este valor resulta ser 0,05 para minerales arcillosos y feldespatos. A pesar de no haber tasas de adsorción calculadas, se ha demostrado que la bauxita, la ilmenita y la hematites poseen cierta tendencia a la adsorción de compuestos cianurados.

#### *5.4.2.3.- Degradación fotolítica.*

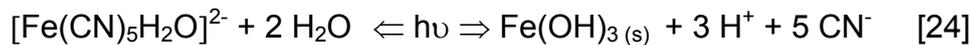
Es un mecanismo de disociación de ciertos compuestos cianurados (especialmente los cianuros de hierro) y un importante catalizador de la oxidación del cianuro a cianato. La fotólisis es un proceso capaz de promover reacciones de oxidación/reducción proporcionando energía a partir de una radiación electromagnética que activa los procesos de transferencia de electrones (Young y Jordan, 2000), haciendo a éstos más aptos para participar en reacciones redox. La fotorreducción ocurre cuando el componente absorbido dona un electrón a otra especie, y la fotooxidación tiene lugar cuando el compuesto absorbido es el que acepta un electrón de otra especie donante (que se fotorreduce) para llenar su hueco electrónico.

La energía necesaria para activar los electrones (es decir, para que pasen de su estado de reposo a un estado excitado) es prácticamente igual a la que puede proporcionar la radiación electromagnética que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético. Se estudian actualmente varias

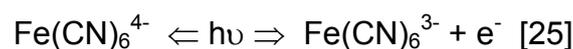


técnicas fotolíticas a escala piloto para la eliminación de compuestos de cianuro (Young *et al.*, 1995 y Young y Cashin, 1996).

La fotólisis directa no es eficaz para la eliminación del cianuro libre, pero se sabe que destruye algunos cianuros metálicos, tanto débiles como fuertes. En particular, es capaz de disociar los SAD's más abundantes, los cianuros de hierro (ferro y ferricianuros). Aunque sigue siendo objeto de debate, se ha propuesto el siguiente mecanismo (dos etapas) para el ferricianuro:



Las dos reacciones anteriores son reversibles. De todas formas, el hidróxido férrico formado puede reaccionar posteriormente con cianuro libre y con ferrihexacianuro para formar los clásicos precipitados de llamativos colores denominados "Prussian blue", "Prussian green" o "Prussian brown". La reacción [25] describe la formación intermedia del ferricianuro que tiene lugar durante la fotólisis (oxidación) del ferrocianuro.



Han sido observadas reacciones similares a las anteriores para el más estable de todos los SAD's, el cobaltohexacianuro.

El mismo proceso se puede llevar a cabo en fase acuosa en presencia de oxígeno, con la consiguiente generación de grupos  $\text{OH}^-$  que aumentan el pH de la solución:



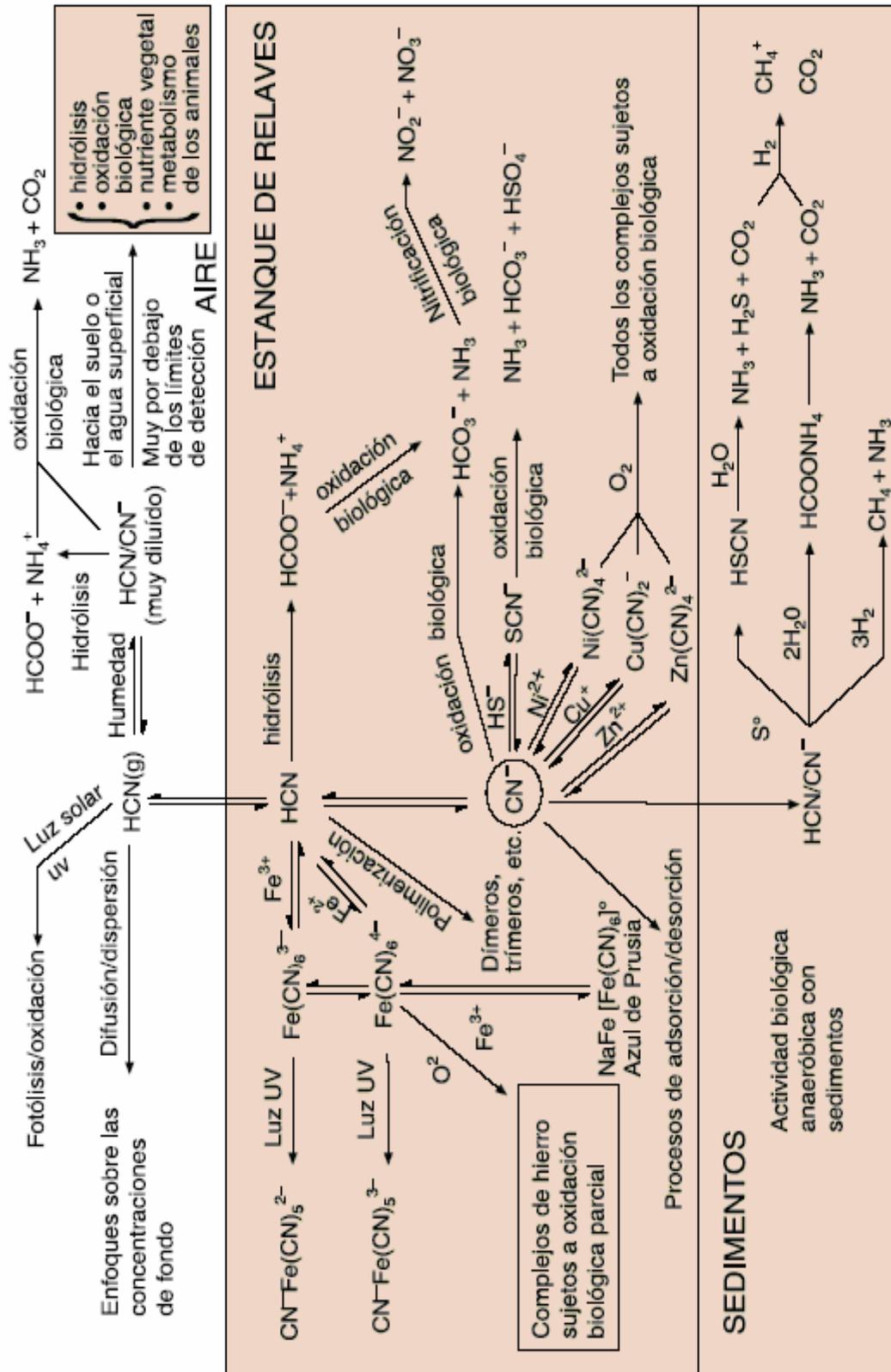


Como se ve, la fotólisis directa es capaz de eliminar de manera indiscutible complejos metálicos de cianuro, si bien durante el proceso se pueden liberar también cianuro libre.

#### *5.4.2.4.- Otros mecanismos naturales.*

Existen otros mecanismos naturales que permiten la degradación del ión cianuro y sus complejos, tales como la oxidación biológica y las reacciones de hidrólisis (capaces de generar precipitación y/o co-precipitación de las especies en solución). Estos mecanismos pueden llegar a tener una importancia considerable en la detoxificación, dependiendo de las condiciones específicas de la solución, y resultando diferentes para cada complejo.

La figura 5.1 representa esquemáticamente los distintos procesos de degradación natural que pueden sufrir los cianuros presentes en los efluentes retenidos en una balsa de contención.



Cortesía de Medio Ambiente Australia.

Fuente: Smith y Mudder, 1991.

Figura 5.1. Procesos de degradación natural del cianuro



### **5.4.3.- Oxidación química.**

Los procesos de oxidación química más conocidos para el tratamiento del cianuro incluyen el proceso con SO<sub>2</sub>/Aire (desarrollado por la compañía minera canadiense INCO) y el proceso de tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno) iniciado por Degussa. Una alternativa de oxidación química más antigua, el Proceso de Cloración Alcalina, se utiliza rara vez en la industria minera actualmente. En la tabla 5.2 se hace un resumen de dichos métodos indicando ventajas e inconvenientes más relevantes.

#### *5.4.3.1.- Tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante no contaminante, cuyo uso se ha extendido a lo largo de los años, siendo utilizado en numerosas instalaciones metalúrgicas de todo el mundo (sobretudo para tratamientos de efluentes cianurados residuales).

El reactivo se comercializa normalmente en contenedores de plástico de 1 m<sup>3</sup> con concentraciones superiores al 70 % en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

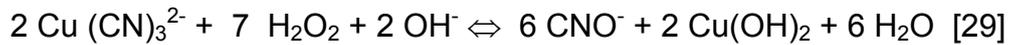
Las reacciones de oxidación tienen lugar al pH natural del efluente (que generalmente es de 10), y no requiere control de dicho parámetro, puesto que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sólo presenta un suave carácter ácido.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

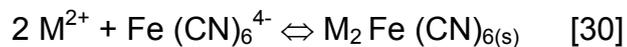




Complejos cianurados de metales como el Cu y Zn son oxidados, permitiendo la precipitación espontánea de los hidróxidos correspondientes en el rango de pH 9:



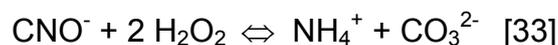
En el caso de los ferrocianuros no son oxidados, pero precipitan como sales de metal insoluble (Fe, Cu, Zn) junto con los precipitados de hidróxido:



Una presencia de peróxido en exceso durante el proceso puede favorecer la formación de iones carbonato y nitrito. Éste último, a su vez, puede derivar en nitrato:



El cianato formado durante el proceso se hidroliza espontáneamente formando ión amonio e ión carbonato (la reacción sólo ocurre de forma apreciable a temperatura ambiente y a valores de pH por debajo de 7) .Se estima que, entre un 10 y un 15 % de los iones cianato generados, reaccionan de este modo:



Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:





El tiocianato no es oxidado, lo que puede constituir una ventaja en plantas donde no es necesario este control, porque así se evita el consumo excesivo de reactivo. Para las instalaciones donde se hace necesario la destrucción del tiocianato serán necesarios procesos oxidativos más drásticos.

Todo el proceso se realiza en tanques abiertos. Aunque la reacción es homogénea (la cinética no se ve afectada por la agitación), la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla del oxidante con el efluente, y evitar además la acumulación de precipitados en los tanques de reacción. Se requieren 1,31 gramos de  $H_2O_2$  por gramo de CN oxidado, aunque actualmente, el consumo es de 2-8 gramos de  $H_2O_2$  por gramo de CN oxidado (M. Botz).

La reacción cinética de oxidación (Bonan A.; Teixeira L.A.; Kohler H.M., 1994) está marcadamente afectada por la presencia de pequeñas concentraciones de iones de Cu (10-20 mg/l) que actúan como catalizadores. Por tanto, está indicado especialmente para el tratamiento de efluentes que contienen iones Cu en solución por encima de 20 mg/l. En ausencia de dichos iones, la reacción de oxidación tiende a hacerse lenta, necesitándose un elevado exceso de  $H_2O_2$  para acelerar el proceso o bien añadirlos en forma de  $CuSO_4$ . La lentitud de dicha reacción es incluso mayor que la que tendría lugar usando UV-fotoactivación, Ácido Caro o Hiplocorito.

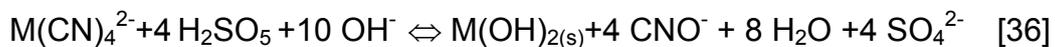
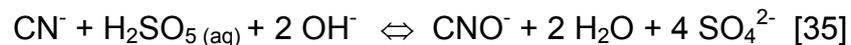
#### *5.4.3.2.- Tratamiento con “Ácido de Caro” (Caro´s acid).*

El proceso de oxidación mediante el uso del ácido de Caro se desarrolló a escala industrial a finales de los noventa, apareciendo como una alternativa frente a otros métodos oxidantes gracias a las ventajas que presenta (Nugent A.J. and Oliver M.J.; 1991). Actualmente se usa en algunas plantas de USA sustituyendo a métodos anteriores.



El ácido de Caro es una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (peroxo-mono-sulfúrico-acid.) producido mezclando altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (mínimo del 95 %) con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentración del 50-60 %). El reactivo se genera continuamente según demanda en la instalación mediante un generador compacto apropiado según patente (Solvay/Peróxidos), ya que tiene que ser dosificado inmediatamente en el tanque de tratamiento para realizar el proceso de oxidación. La reacción es casi instantánea y muy exotérmica obteniéndose a la salida una solución caliente (110-120 °C).

A pesar de ser un ácido, requiere la presencia de una base como el NaOH o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que tiene que ser añadida al efluente al mismo tiempo, para así poder mantener el pH de operación deseado (9-9,5). El proceso de oxidación es el siguiente:

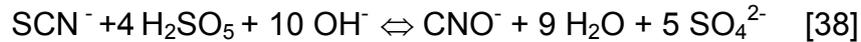


Comparado con otros oxidantes (incluido el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adicción de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. Como en el caso del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el cianato formado se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio.

El residuo de  $\text{H}_2\text{SO}_5$  que puede permanecer en la solución se descompone según la reacción siguiente generando ácido sulfúrico y oxígeno:



El ácido de Caro, al contrario que el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , es capaz de oxidar al tiocianato según la reacción:

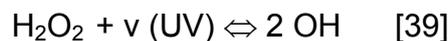


Esto constituye una ventaja particularmente importante para el reciclado de efluentes tratados que van a ser reenviados a lechos biológicos para tratamiento de menas de matriz sulfúrica. Mejora, además la precipitación de metales pesados al eliminar los complejos de  $\text{SCN}^-$ .

#### 5.4.3.3.- Tratamiento con UV- $\text{H}_2\text{O}_2$

En los últimos años, se ha prestado una especial atención en la literatura técnica (Venkatadri R.; Peters R.W.; 1993) al uso del  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotoactivado para el tratamiento de efluentes industriales, sobretodo para la destrucción directa de disolventes orgánicos y cianuros.

La irradiación de soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con luz ultravioleta en frecuencias del rango de 254 nm causa la rotura de la molécula formando radicales libres OH:



Estos radicales tienen una vida corta, son muy reactivos y poseen un elevado potencial de oxidación ( $E_0 = 2,8\text{V}$ ). Disponen, además, de una elevada movilidad en medio acuoso (similar a la de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ ), reaccionando con los cianuros de acuerdo a la ecuación:



Son capaces de oxidar todos los compuestos de cianuro, incluidos los más estables de Fe.



Aunque el proceso está aún en desarrollo (no está en funcionamiento en ninguna instalación) sus grandes ventajas le adjudican un elevado potencial. Es un proceso muy lento, pero de una gran efectividad, limpio y que sólo necesita añadir  $H_2O_2$ .

Uno de sus mayores inconvenientes radica en el hecho de que al necesitar el uso de fotoactivadores, se reduce su empleo a soluciones claras, puesto que la presencia de partículas en suspensión provocaría la absorción de la radiación y, por tanto, la reducción de la intensidad. Además, dado que la absorción de la radiación U.V. (de intensidad solar) en agua pura ocurre a menos de 1 m de profundidad, el espesor de la solución irradiada ha de ser muy pequeña (unos pocos cm.). Por otra parte, la precipitación de los sólidos que tiene lugar durante el proceso reducirá de manera considerable la efectividad del proceso.

Para poder llegar a aplicar el método en balsas de contención, lo primero que se ha de tener en cuenta es que dichas balsas deben de estar situadas en regiones de elevadas irradiaciones solares durante todo el año, y deben de tener poca profundidad (menos de 50 cm. La precipitación de sólidos en este caso no sería un problema ya que precipitarían y dejarían la solución clara y el  $H_2O_2$  debería de ser mezclado con el efluente justo antes de su descarga en la balsa. La precipitación de sólidos en este caso no sería un problema ya que precipitarían y dejarían la solución clara.

De todos modos, es evidente que queda mucho camino por recorrer antes de conseguir alcanzar su implantación a nivel industrial.

#### *5.4.3.4.- Tratamiento con $O_3$ .*

El ozono constituye una nueva alternativa para el tratamiento de los compuestos de cianuro. Sus mayores ventajas radican en que es un proceso muy rápido que consigue la completa descomposición de cianuros, cianatos y



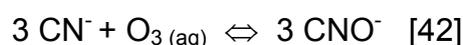
tiocianatos. Se une a lo anterior el hecho de requerir un bajo mantenimiento y la ausencia de transporte, almacenamiento o manejo de reactivos químicos, así como de producción de residuos químicos tóxicos.

El  $O_3$  es un agente oxidante fuerte generado por aire seco o por oxígeno. Existe en la atmósfera desde la formación de ésta, y no fue detectado hasta 1785 por Van Marum, siendo bautizado como tal en 1840 por Schönbein. Se utilizó por primera vez en Francia en la desinfección de agua del Sena, y en Niza en 1906.

En este caso el reactivo a emplear es una mezcla de ozono y oxígeno (3 % en volumen) que es capaz de provocar fuertes condiciones oxidantes cuando es inyectado en forma de burbujas en una solución acuosa. El coste, en un tiempo muy elevado, ha ido decreciendo de una manera constante gracias al aumento de su uso. De todos modos, la ausencia de información sobre la cinética y los mecanismos de la reacción de oxidación ha limitado su aplicación.

Debido a la baja solubilidad del  $O_3$  en agua, y la baja concentración de  $O_3$  disponible normalmente, la adecuada transferencia de masa a la solución para ser tratada requiere un contacto muy eficiente. Se hace necesario el estudio del efecto del pH, temperatura, velocidad de agitación y rango de flujo descendente en los coeficientes de transferencia de masa.

Una revisión de la literatura sobre ozonación de soluciones acuosas de cianuro muestra que, la oxidación de 1 mol de cianuro es rápida y consume 1 mol de  $O_3$  y produce 1 mol de cianato (Mathieu, 1977; Young y Jordan, 2000)





La primera reacción, denominada “ozonación simple”, libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro. La segunda, denominada “ozonación catalítica”, es de alta eficiencia oxidante.

Una vez el cianuro ha sido oxidado, el cianato es oxidado lentamente por el ozono aún disponible según la reacción:



El consumo teórico de  $\text{O}_3$  para la completa oxidación del cianuro es de 1,85 gramos de  $\text{O}_3$  por gramo de CN. Los valores actuales están en el rango de 3-6 gramos de  $\text{O}_3$  por gramo de CN oxidado (Nava et al, 1993). Es necesario mantener un riguroso control del pH durante todo el proceso, ya que los iones hidronio pueden descomponer al ozono, siendo la oxidación menos efectiva a valores de pH mayores de 11.

Antes de que tenga lugar la oxidación, es necesaria la transferencia del  $\text{O}_3$  gaseoso a la solución. Debido a que en la salida de los generadores normalmente se dispone como máximo de un 7 %, es muy importante optimizar la masa de transferencia de  $\text{O}_3$  a la solución para mejorar la cinética del proceso.

La tendencia actual de la investigación es hacia una integración de la oxidación con ozono y la fotólisis asistida. Así, se incrementa la eficacia de la oxidación y se minimiza el consumo de reactivo (que es caro). Tanto es así que la combinación de ambos métodos ha demostrado ser uno de los métodos más eficaces en la destrucción del cianuro y de sus derivados; se han alcanzado concentraciones de cianuro residual por debajo de 0,1 mg/l a partir de soluciones que contenían entre 1 y 100.000 mg/l (Garrison et al, 1975; Heltz et al, 1994). Un incremento de la intensidad de la radiación, de la temperatura del sistema o de la concentración de ozono proporciona cinéticas de reacción más



favorables. Las reacciones anteriores, debido a la formación de grupos  $\text{OH}^-$  y su consiguiente reacción con el ión cianuro, quedan como sigue:



El grupo  $\text{OH}^-$  (radical hidroxilo) que figura como reactivo en la expresión anterior al ser deficitario en carga es muy ávido de electrones, que puede incorporar a partir de la oxidación del tiocianato o de los compuestos metálicos del cianuro (tanto débiles como fuertes). El ión cianato resultante seguirá su oxidación con ozono según la expresión [43] para producir ión bicarbonato y nitrógeno molecular. La “ozonación fotolítica” del cianuro consume 1 mol de ozono por mol de cianuro, incrementándose esa tasa a 5:1 cuando se producen los iones nitrito y nitrato (Young y Jordan, 2000).

Aunque se continúa investigando en esta línea, actualmente la combinación peróxido de hidrógeno-radiación ultravioleta es igual de efectiva, más cómoda, y el oxidante es más barato.

#### *5.4.3.5.- Tratamiento por cloración.*

La oxidación por cloración fue un método muy utilizado, pero que actualmente está casi en desuso al haber sido reemplazado paulatinamente por otros métodos alternativos. El proceso es muy eficaz para eliminar cantidades de cianuro hasta niveles muy pequeños, pero resulta caro debido al elevado consumo de reactivos pues, aunque el uso teórico de consumo de cloro para oxidar el cianuro a cianato es de 2.73 gramos de  $\text{Cl}_2$  por gramo de CN oxidado, en la práctica es de 3 a 8 gramos de  $\text{Cl}_2$  por gramo de CN oxidado.

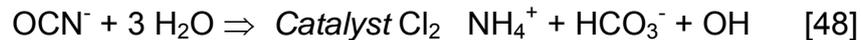


## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

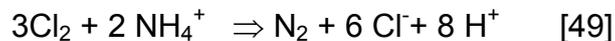
El proceso tiene lugar en dos fases. En la primera, el cianuro se convierte en cloruro de cianógeno (CNCl) y, en la fase posterior, el cloruro de cianógeno se hidroliza formando cianato:



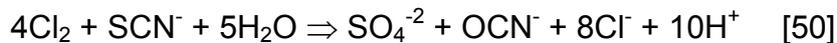
Con un exceso pequeño de cloro, el cianato es posteriormente hidrolizado a amonio en una reacción catalítica:



Con un exceso suficiente de cloro se llega al punto en el que todo el amonio es oxidado a nitrógeno gas:



Además de cianuro, cianato y amonio, el cloro puede oxidar al tiocianato, pero provoca un consumo muy elevado de cloro:



Otra limitación al proceso reside en que su aplicación principal se centra en soluciones, pues con lechadas, el consumo de reactivo es muy elevado.

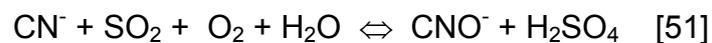
Se aplica tanto para cianuro libre como para WAD, pero sólo se consiguen eliminar pequeñas cantidades de cianuro de hierro, dependiendo de la cantidad de otros metales presentes.



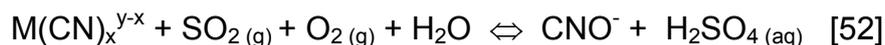
5.4.3.6.- *Proceso INCO.*

El dióxido de azufre ha sido muy utilizado durante el siglo pasado en sistemas con diversas variantes para la oxidación de las especies cianuradas. El desarrollo histórico de los distintos procesos y sus primeras comercializaciones ha sido ampliamente presentado por Robbins (1996). Cabe hacer mención, por su importancia, la patente realizada de una de las variantes del método en 1980, siendo la más empleada desde entonces: el proceso "INCO".

El proceso de oxidación se fundamenta en la inyección, en el tanque de detoxificación, de una mezcla de dióxido de azufre y aire, la cual rápidamente oxida el cianuro libre y el cianuro WAD presentes en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II). La reacción para el cianuro libre será:



Y para el caso de los complejos metálicos cianurados:



El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango de 7,5 a 9,5. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno al 1-2 % (en volumen), aunque el proceso opera bien hasta valores del 10 %. El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa (por ejemplo, provocando la combustión de azufre puro). Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son el metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) y el sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).



Durante el proceso, los iones tiocianato también son oxidados por una reacción similar, aunque cinéticamente menos favorable (si hubiese especial interés en oxidar el tiocianato, se podría catalizar con níquel, cobre o cobalto):



Al igual que ocurría en el proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno, los iones hierro presentes en la solución permanecen en su forma reducida ( $\text{Fe}^{2+}$ ), siendo entonces susceptibles de ser precipitados como sal de cianuro doble (con exceso de zinc, cobre o níquel).

La oxidación se lleva a cabo en varias etapas: en la primera, generalmente, se añaden 30-90 gr de  $\text{Cu}^{2+}$ /tonelada de solución, pasándose después a la inyección en burbujas de la mezcla  $\text{SO}_2$ /aire, que puede (o no) ser complementada con la adición, en una última etapa, del metabisulfito de sodio, agitando la mezcla al aire.

Los flujos de mezcla inyectados están en torno a 1 l/min por litro de solución. En la práctica, 3-4 kg de dióxido de azufre (es decir, entre 5 y 8 kg de metabisulfito de sodio) se emplean para la oxidación de 1 kg de cianuro. Se usa caliza para un control del pH, ya que, según queda reflejado en las reacciones anteriores, en la oxidación se genera ácido sulfúrico y el pH óptimo de operación está en torno a 9. La introducción de este carbonato para el control del pH genera lodos, al provocar la precipitación de yeso y algunos hidróxidos metálicos.

El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de 200 mg/l de cianuro total, quedando reducida esta concentración por debajo de 1 mg/l (en ocasiones, hasta 0,05 mg/l). Las concentraciones de cobre, zinc, níquel y hierro son reducidas a valores muy bajos (<2, <1, <1 y <0.5 mg/l respectivamente). La



elevada eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida.

El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sales disueltas. Por otra parte, el proceso es muy sensible a diversos parámetros como son el pH, la concentración de metales en solución, las concentraciones de hierro y cobre y la presencia de aniones como  $\text{SCN}^-$  y  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , la viscosidad y la transferencia de oxígeno. En la figura 5.2 se observa la influencia de distintas cantidades de cobre en el proceso.

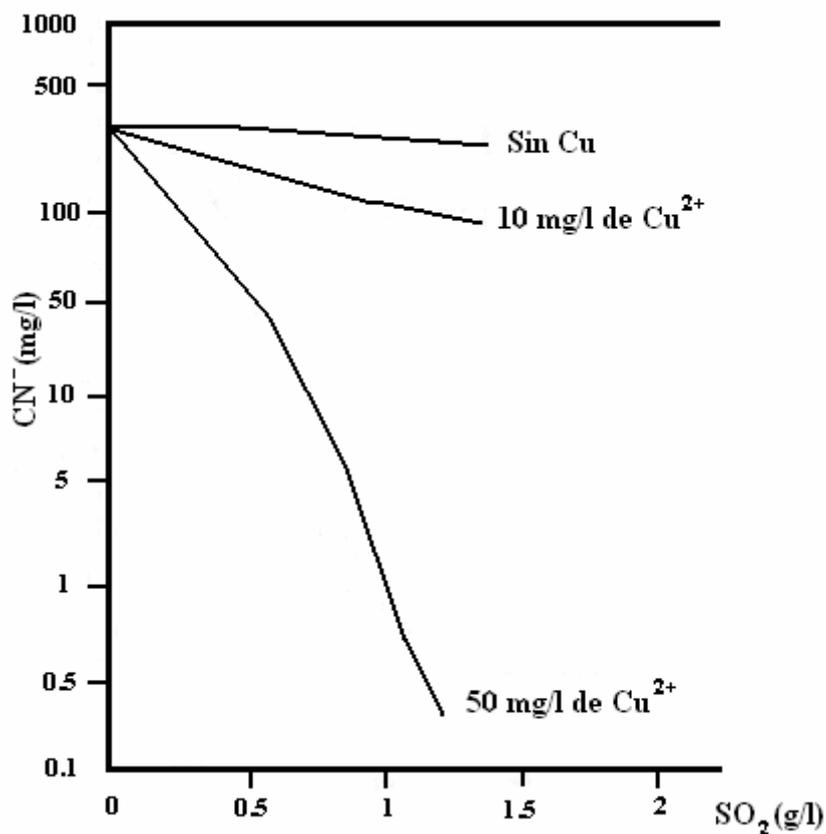


Figura 5.2. Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO (Smith y Mudder, 1991)



## ***Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina***

Aunque se alcanzan los límites deseados en el caso del cianuro, los efluentes resultantes continúan teniendo elevadas concentraciones de subproductos que los hacen tóxicos para los organismos vivos. Así, es generador de gran cantidad de subproductos: cianato, tiocianato, sulfato, amonio, nitrato, algo de cianuro libre y una elevada concentración de cobre. Además, el proceso INCO forma grandes volúmenes de lodos ricos en sulfato de calcio que encarecen el proceso



## Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina

Tecnología	Objetivo	Ventajas	Desventajas
<b>Oxidación Química por Cloración Alcalina</b>	Oxidación del $CN^-$ en dos etapas: 1) $CN^- \rightarrow CNO^-$ 2) $CNO^- \rightarrow CO_2 + N_2$	Fácil manipuleo y control del dosaje. La segunda etapa no es necesario si los desechos no entran en contacto con otros que contienen cromo.	La reacción es exotérmica a altas concentraciones de cianuros, puede producir combinaciones gaseosas tóxicas.
<b>Oxidación Química por Sulfato Ferroso</b>	Formación de un complejo que es removido en forma de lodo	Bajo costo de operación, la solución de sulfato ferroso proviene del baño agotado del decapado. Fácil manipuleo y control de dosaje	Formación de gran cantidad de lodo. Efluente coloreado de azul. El ferrocianuro se descompone a cianuro libre en presencia de la luz solar.
<b>Oxidación Química por peróxidos</b>	Oxidación de cianuros a cianatos	Precipitación de metales pesados en forma de óxidos e hidróxidos.	Los cianuros se oxidan parcialmente a cianatos.
<b>Oxidación Química por ozono</b>	Oxidación de cianuros a dióxido de carbono y nitrógeno	Adicionalmente, el ozono oxida fenoles y cromóforos, y los transforma en productos no tóxicos e incoloros.	Por su inestabilidad, el ozono se debe generar in situ. Dificultad en el manipuleo y control del dosaje.
<b>Oxidación Electrolytica</b>	Oxidación de cianuros a cianatos	Método eficiente, reduce concentraciones de cianuros a menos de 1 ppm. No requiere el uso de reactivos químicos	Costo del tratamiento alto. Es aplicable a volúmenes de agua residual, menores de 100 litros.

Tabla 5.II .Resumen de procesos de oxidación



#### **5.4.4.- Precipitación.**

La precipitación de cianuros estables se puede obtener mediante el agregado deliberado de complejantes tales como el hierro. Esto reduce la concentración de cianuro libre, y también es eficaz para controlar los elevados niveles de otros metales que pueden estar presentes. Los cianuros de hierro pueden reaccionar con otras sustancias químicas en solución y producir precipitados sólidos, que pueden contener una docena de sales insolubles de cianuro, removiendo de esta manera el cianuro de la solución. Parte del cianuro de las soluciones de los procesos reaccionará con otros componentes químicos que se encuentren dentro del sistema, y formarán concentraciones mucho menos tóxicas de compuestos tales como el amoníaco, el nitrato y el dióxido de carbono.

#### **5.4.5.- Biodegradación.**

La biodegradación del cianuro es la base de los sistemas de tratamiento de los efluentes residuales industriales, como los utilizados por Homestake Mining Company en los Estados Unidos e ICI Bioproducts en el Reino Unido.

Durante más de una década, se ha empleado un proceso biológico para tratar el cianuro en la Mina Homestake en Lead, Dakota del Sur, con el fin de satisfacer los criterios ambientales de descarga.

Las condiciones aeróbicas son mucho más favorables para la degradación del cianuro que las condiciones anaeróbicas, aunque los organismos anaeróbicos pueden ser eficaces para tratar el cianuro en concentraciones de hasta varios miligramos por litro.



## ***Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina***

Se han creado tanto sistemas activos como sistemas pasivos de tratamiento biológico; estos sistemas remueven el cianuro empleando microorganismos aeróbicos o anaeróbicos.

En Homestake, la solución estéril del molino aurífero se canaliza a través de recipientes para reacciones que contienen bacterias. Las bacterias utilizan el oxígeno del aire para descomponer los compuestos de cianuro en nitratos, bicarbonatos y sulfatos. Este proceso microbiano es capaz de oxidar los complejos de cianuro metálico, los iones metálicos de las especies de cianuro WAD y los subproductos intermedios de la oxidación del cianuro.

Las ventajas del proceso de tratamiento biológico son su diseño simple y el control del proceso operativo, los bajos costos de las sustancias químicas y la capacidad para tratar todas las formas del cianuro y sus subproductos. Las posibles limitaciones de los sistemas de tratamiento biológico son su reducido rendimiento con temperaturas frías y con concentraciones muy altas de cianuro.

### *5.4.5.1.- Oxidación biológica asistida.*

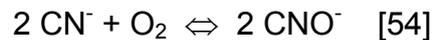
La capacidad de ciertas especies de microorganismos (bacterias, algas, etc) para degradar ciertos tipos de compuestos de cianuro y amonio, así como para acumular (por ingestión) metales pesados es conocida desde hace tiempo.

Estos métodos fueron empleados por primera vez a escala industrial para el tratamiento de efluentes de procesos de cianuración en minería de oro en el distrito minero de Homestake (Dakota del Sur, USA) en 1984, y han sido operativos con éxito en algunas otras plantas desde entonces (Marsden y House, 1993).



El proceso requiere una adaptación gradual de especies de bacterias mutantes a hábitats con altas concentraciones de cianuro libre, tiocianato y metales pesados. Así por ejemplo, en el caso de Homestake, la bacteria más adecuada fue una variedad de la cepa *pseudomonas* ("rod-type"), que resulta efectiva a 30 °C y en un rango de pH entre 7 y 8,5 (Smith y Mudder, 1991).

El fundamento de la técnica es la consecución de un elevado ratio de conversión metabólica de cianuro a cianato (bio-oxidación) mediante la actividad bacteriana, teniendo en cuenta que, tanto el carbono como el nitrógeno son nutrientes:

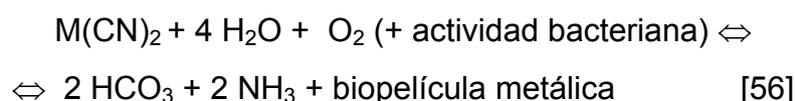


El cianato producido es entonces hidrolizado para producir ión amonio e ión carbonato:



En las condiciones de operación, los nitratos y los nitritos no sufren transformación alguna, y no se produce ácido sulfhídrico, pero el ión amonio liberado es considerado como tóxico, con lo que debe ser tratado, generalmente por desnitrificación, antes de la descarga.

La mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados, y los metales adsorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias, mediante el siguiente proceso:



, donde M representa un metal divalente (Fe, Zn, Ni, Cu, etc).



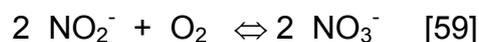
El régimen de degradación de los complejos de cianuro metálicos decrece en el siguiente orden (Marsden y House, 1993): Zn>Ni>Cu>Fe, aunque incluso los ferricianuros más estables llegan a ser degradados por esta vía.

A su vez, el tiocianato que pueda haber en la solución también se oxidará de forma instantánea según la siguiente expresión:



Es importante hacer notar que la población bacteriana considerada vive, en parte, de la oxidación del cianuro y del tiocianato, pero necesita de algunos otros componentes (nutrientes) para desarrollarse (principalmente P y Na). Se hace entonces necesaria la adición al sistema de ácido fosfórico y de carbonato de sodio.

Como el objetivo final es una detoxificación total de la solución, es inevitable el empleo de una segunda etapa para eliminar el ión amonio y el amoníaco producidos. Este proceso, que genera ión nitrito e ión nitrato, se denomina “nitrificación”, y se logra mediante la actividad de ciertas bacterias aerobias. Las reacciones más relevantes de la descomposición son:



Algunas de las reacciones anteriormente descritas, son alcanzadas a velocidad adecuada únicamente por vía microbiológica, y no pueden ser reproducidas en las mismas condiciones cinéticas únicamente por procedimientos químicos.



## ***Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina***

Debido a que la oxidación biológica es un método natural, los efluentes tratados por esta vía suelen poseer unas calidades finales más adecuadas para una descarga directa que los detoxificados por algunos métodos activos, como los previamente descritos.

La degradación biológica, junto con la adsorción de compuestos tóxicos por la biomasa, ha demostrado ser capaz de eliminar el 92 % del cianuro total, más del 99 % del cianuro WAD y más de un 95 % de cobre y otros metales tóxicos (Homestake, Marsden y House, 1993). Además, los costes de establecimiento y operación del sistema son competitivos con los de los métodos de oxidación química.

En la Tabla 5.III se recogen las principales condiciones de la biodegradación de compuestos cianurados, la especie responsable y la reacción que se lleva a cabo.



Tabla 5.III Vías de degradación de compuestos cianurados, los microorganismos responsables y la reacción relevante.

CONDICIONES	COMPUESTO DEGRADADO	MICROBIO	REACCIÓN	REFERENCIA
Aerobias	HCN	<i>Sterphythium loti</i>	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HC(=N)NH}_2$	Knowles, 1988
	HCN	<i>Acidigenes xyloxydans</i>	Indefinida en la literatura	Ingvorsen et al, 1991
	NaCN	<i>P. putida</i>	Indefinida en la literatura	Chapatxala et al, 1995
	KCN	<i>Pseudomonas stutzeri</i> AK61	Indefinida en la literatura	Watanabe et al, 1998
	KCN	<i>Bacillus pumilus</i> C1	Indefinida en la literatura	Meyers et al, 1993
	Cianuros orgánicos	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Indefinida en la literatura	Nawaz et al, 1991
	HCN vía HCN	<i>P. fluorescens</i>	$\text{NADH} + \text{H}^+ + \text{HCN} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+$ ; $\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$	Raybuds, 1992
	HCN	Cultivos mixtos	$\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+$	Fallon, 1992
Anaerobias				



#### **5.4.6.- Otros métodos.**

##### *5.4.6.1.- Ultrasonidos.*

Durante la última década, investigadores soviéticos han demostrado que el empleo de ultrasonidos en los tanques de detoxificación mejora los rendimientos de los procesos de oxidación de complejos de cianuro en presencia de ciertos oxidantes como el ozono (Marsden y House, 1993). El método de aplicación y la economía del proceso aún son desconocidos.

##### *5.4.6.2.- Métodos físicos.*

#### **A) Electrolisis - Electrodiálisis - Ósmosis inversa.**

Los complejos metálicos de cianuro son susceptibles, cualquiera que sea su estabilidad, de ser disociados en el correspondiente metal y el ión cianuro mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en la misma solución, de la siguiente forma:



, donde M representa al metal.

El tiocianato no sigue este comportamiento. De esta forma, se libera ión cianuro y así la solución se hace más idónea para ser sometida a otras tecnologías de remediación. Cabe hacer notar que en algunas plantas se utilizó esta metodología para regenerar el ión cianuro y volver a reciclarlo al proceso.

Según Young y Jordan, 2000, la electrolisis se sigue investigando como vía detoxificadora de efluentes cianurados, y comienza ser económicamente viable en soluciones muy diluidas.



Otro método que se basa en el mismo principio permite la eliminación de los compuestos cianurados de la solución acuosa mediante el empleo de membranas, bien sea aplicando una electrodiálisis o por ósmosis inversa.

En el primer caso, se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos separados por una membrana permeable a los compuestos de cianuro. La solución a detoxificar se coloca en la parte catódica de la cámara y, al aplicar la diferencia de potencial, debido a su carga eléctrica negativa, el ión cianuro migrará hacia la parte anódica, donde tiene lugar una oxidación.

En la ósmosis inversa, a la solución a tratar se le aplica una presión para obligarla a atravesar una membrana que, en este caso, es impermeable a los compuestos cianurados.

## **B) Hidrólisis/destilación.**

Se basa este método en el hecho de que la presión de vapor del ácido cianhídrico, formado al hidrolizarse el ión cianuro (según **(1)**), es muy superior a la del agua (100 kPa frente a 34 kPa a 26 °C), y en que el punto de ebullición del agua es superior al del ácido (100 °C frente a 26 °C), con lo que la separación del cianuro puede ser promocionada por medio del empleo de elevadas temperaturas y/o bajas presiones.

El grado de eliminación del cianuro por medio de la destilación puede ser aumentado mediante agitación de la solución, al aumentar así la superficie útil de la interfase aire/agua. El ácido cianhídrico producido puede ser recuperado a un sistema de almacenamiento para su posterior reciclado. El tiocianato y los complejos metálicos de cianuro no se ven afectados.

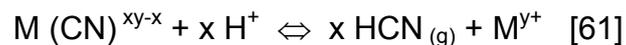


#### 5.4.6.3.- Métodos de complejación.

Se incluyen aquí métodos, tales como la acidificación/volatilización, la adición de metales, la flotación y/o la extracción con solventes.

##### **A) Acidificación/volatilización.**

Se basa en la elevada volatilidad del ácido cianhídrico. Como ya se ha indicado anteriormente, a menores valores del pH, mayor concentración de ácido cianhídrico habrá en la solución, por lo que las posibilidades de volatilización serán mayores. Si el pH alcanza valores por debajo de 2, el ácido cianhídrico comenzará a formarse también a partir de la disociación de los complejos metálicos débiles (WAD's) mediante la siguiente expresión:



Para alcanzar la disociación del tiocianato y de los complejos metálicos más estables (SAD's) habría que llevar el pH a valores extremadamente bajos. Debido al elevado consumo de ácido que esto implicaría, los sistemas que actúan con la acidificación como pretratamiento generalmente trabajan a pH entre 1,5 y 2 (Young y Jordan, 2000).

El rendimiento de la operación se puede mejorar con las mismas medidas propuestas anteriormente para la hidrólisis.

La pérdida de alcalinidad de la solución puede tener lugar de forma natural (hasta un límite de pH 7) mediante la disolución de dióxido de carbono en la solución.

Tras la acidificación, la solución quedará prácticamente libre de compuestos cianurados, pero debe ser re-neutralizada bien sea para su descarga o bien



para su reciclado. Durante la re-neutralización, los cationes metálicos liberados en la reacción anterior son precipitados como hidróxidos según la siguiente ley:



Es clásico el empleo de ácido sulfúrico en la acidificación. Si la re-neutralización se materializa añadiendo cal apagada, precipitará yeso desde la solución:



### **B) Precipitación por adición de metales a la solución.**

Los compuestos cianurados pueden ser transformados en no reactivos mediante la adición de determinados cationes metálicos, al precipitar complejos cianuro-metálicos. Por ejemplo, el proceso Merrill-Crowe (1890) utiliza el zinc para lograr la precipitación del oro de la solución y lograr la formación de un compuesto cianurado más débil ( $Zn(CN)^{4-}$ ) que es, por tanto, más fácilmente tratable. La reacción es:



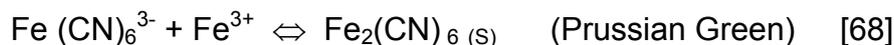
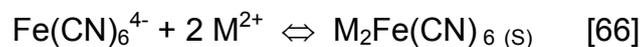
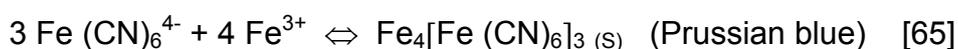
En esencia, un complejo estable cianurado es cambiado por otro similar, pero inestable (esto es, un SAD por un WAD), haciendo así la solución más fácilmente detoxificable por otros métodos. A pesar de ser el zinc el metal más efectivo, también se han empleado aluminio, cobre y hierro (Young y Jordan, 2000).

En los procesos que emplean los iones ferroso ( $Fe^{2+}$ ) y férrico ( $Fe^{3+}$ ) se forman los compuestos estables  $Fe(CN)_6^{4-}$  y  $Fe(CN)_6^{3-}$ , respectivamente. Estos



compuestos (ferrocianuro y ferricianuro) son no tóxicos debido a su gran estabilidad en ausencia de radiación ultravioleta.

Al ser común la presencia de la luz solar, se han desarrollado técnicas para precipitar estos aniones como sales dobles. Las sales dobles formadas son muy comunes y problemáticas en los circuitos de cianuración al formar costras en los conductos. Su formación y denominaciones son como sigue:



Es condición necesaria durante la aplicación de este método el riguroso control del pH del proceso, pues es éste un factor determinante en la precipitación de los complejos dobles formados. La eliminación del tiocianato solamente se consigue de forma parcial. Así, la complejación es un método que debe ir acompañado de otros para una eliminación satisfactoria de los compuestos cianurados.

### **C) Flotación.**

La flotación se comenzó a emplear en el año 1880 con fines de concentración, siendo aplicada poco después para procesos de remediación. En relación a efluentes de procesos de cianuración, la flotación ha sido usada para la separación de complejos metálicos estables (SAD's) y de precipitados formados naturalmente o mediante adición de metales (ver método anterior). El



objetivo es evitar una re-disolución o una disociación de las formas no tóxicas existentes en la solución.

El procedimiento más común es la precipitación de una sal doble de naturaleza orgánica mediante el empleo de un surfactante heteropolar, generalmente una amina en forma catiónica ( $R_4NCl$ ), que reacciona con los cianuros SAD presentes de la siguiente forma:



La doble sal que se forma precipita en forma coloidal. Este proceso actúa de forma eficaz en la eliminación de los complejos estables, pero sólo parcialmente para los complejos inestables (WAD's). El comportamiento del tiocianato en este proceso es aún desconocido (Botz, 2001).

#### **D) Extracción mediante solventes.**

Un solvente de naturaleza orgánica, inmisible en la solución y menos denso que ésta lleva incorporado un agente extractante que ha de tener afección selectiva por las especies a eliminar, las cuales estarán en solución (en este caso, los compuestos cianurados).

La mezcla de la fase orgánica (solvente + extractante) y la solución se realiza por agitación, que ha de cumplirse en un tiempo óptimo. Al cesar la agitación, las dos fases se separan por diferencia de densidades.

La fase orgánica, cargada ahora con los compuestos tóxicos, se pasa a una segunda fase acuosa de menor volumen y adecuada composición química que inerte los compuestos tóxicos.



Esta tecnología está actualmente en fase de estudio y, por consiguiente, muy poco desarrollada.

#### *5.4.6.4.- Métodos de adsorción.*

Ciertos minerales, el carbón activado y algunas resinas tienen la capacidad de adsorber compuestos de cianuro. Una vez que el cianuro ha sido adsorbido, el material adsorbente es separado de la solución y pasado a otro sistema donde el contaminante es desorbido y controlado. El adsorbente suele ser reactivado y reciclado para un uso futuro. Se describirán brevemente los adsorbentes más empleados:

#### **A) Minerales.**

Suelos, residuos y algunas fases minerales clásicas de yacimientos metálicos han demostrado tener cierto poder de adsorción de complejos cianurados; entre estos últimos podemos citar la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), el hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o la bauxita ( $\text{AlO}\cdot\text{OH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Además, algunas familias minerales como los feldespatos, las arcillas y las zeolitas han revelado cierto poder de adsorción del cianuro libre y sus complejos metálicos (Chatwin, 1990).

Dependiendo de las características específicas del mineral, la adsorción del cianuro puede ser llevada a cabo mediante tres mecanismos; intercambio iónico, precipitación y/o interacción eléctrica (fuerzas de Coulomb). Estos procesos de adsorción son responsables de parte de la eliminación de compuestos cianurados en el agua superficial y subterránea, pero, de la misma manera, provocan un mayor consumo de reactivo en los tanques de lixiviación.



## **B) Carbón activado.**

El carbón activado se prepara generalmente a partir de la descomposición termoquímica de materiales carbonosos (hulla, resinas, madera, etc). Su capacidad de adsorción suele ser muy buena, debido a que su elevada porosidad es sinónimo de una gran superficie específica. Como inconveniente presenta el ser muy poco selectivo y cualquier anión, catión, e incluso algún compuesto neutro, pueden ser adsorbidos simultáneamente. Su aplicación en el campo de los complejos cianurados se reduce a efluentes de muy baja concentración.

## **C) Resinas.**

Las resinas suelen ser polímeros que contienen en las zonas superficiales gran cantidad de grupos funcionales con elevadas capacidades de intercambio iónico, siendo su efecto similar al de la extracción con solventes.

Pueden ser altamente selectivos, pero su eficacia depende, en lo que respecta a la captación de derivados del cianuro, de la forma en que la solución haya sido generada y tratada. El tiocianato se adsorbe débilmente para las resinas más ensayadas.

## **CAPÍTULO 6.- APLICACIÓN DEL PERMANGANATO POTÁSICO COMO AGENTE OXIDANTE PARA SOLUCIONES RESIDUALES CIANURADAS.**

### **6.1.- INTRODUCCIÓN.**

La búsqueda de un tratamiento que permita la detoxificación de las aguas residuales generadas durante los procesos industriales, ha sido una constante para todas las empresas en general y para las explotaciones mineras auríferas en particular, cuyas aguas residuales suelen contener elevadas concentraciones de compuestos cianurados con alta toxicidad.

Los métodos de detoxificación de los compuestos cianurados señalados en capítulos anteriores (INCO, Degussa, ozonación), hoy en día resultan ser los más importantes desde el punto de vista de su aplicación. En el trabajo de investigación desarrollado en esta memoria, se ha tomado como punto de partida el estudio realizado por la empresa Carus Chemical en el que se señala la efectividad que el permanganato puede presentar como agente oxidante de distintos complejos cianurados, y más concretamente en el caso de los de cobre. Pequeñas cantidades de permanganato, adicionados a un pH óptimo a una solución contaminada con dichos complejos cianurados de cobre, logran su destrucción permitiendo de este modo la precipitación de dicho metal pesado como hidróxido y facilitando así su eliminación.

A pesar de las buenas perspectivas planteadas, es necesario señalar el hecho de que los resultados alcanzados en dicho estudio se han conseguido con aguas sintéticas, por lo que el reto que se planteaba en el momento de desarrollar el presente trabajo era la posibilidad de desarrollar un proceso de detoxificación eficaz utilizando el permanganato potásico como oxidante para aguas residuales cianuradas procedentes directamente de una empresa minera

y, como objetivo final, el desarrollo de una posible instalación que permitiera el tratamiento de dicha agua contaminada en un proceso en continuo.

## **6.2.- PRINCIPIOS TEÓRICOS**

El principal tratamiento químico de descontaminación de aguas cianuradas se basan en la oxidación de los complejos cianurados presentes en solución para lograr compuestos menos tóxicos, como el cianato (R. Sanford), y la precipitación de los metales pesados una vez liberados : INCO, Degussa,..

El permanganato potásico, conocido como oxidante desde hace muchos años, se aplica cada vez más al tratamiento del agua, aprovechando este poder oxidante y sus propiedades biocidas y algísticas (Cairox)

En 1.846, ya se empleaba a nivel de laboratorio para la preparación de agua *ultrapura* por destilación. Como desinfectante, se empleó en la epidemia de cólera de Londres a finales de los años 1.880. Fue también en esta misma ciudad, donde se utilizó a gran escala en el tratamiento del agua en 1.913.

Las aplicaciones del permanganato en el tratamiento del agua se centran en:

1.- Eliminación de compuestos orgánicos (los alquenos, alcoholes, cadenas laterales alquílicas, compuestos orgánicos de sulfuro, cetonas, compuestos orgánicos del nitrógeno, aldehídos y ácidos carboxílicos son susceptibles de ser atacados por el permanganato), compuestos inorgánicos (ácido sulfhídrico, cianuros) y fundamentalmente en la eliminación del hierro y manganeso. El dióxido de manganeso y el hidróxido férrico formados se eliminarán fácilmente mediante procesos de coagulación, sedimentación y filtración. El dióxido de manganeso insoluble, colabora a la coagulación-floculación, adsorbiendo diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas. La adsorción de materia

orgánica sobre el dióxido de manganeso se ve favorecida por la presencia de cationes divalentes en el agua.

2.- Eliminación de olores y sabores. Debido a cuestiones relacionadas con la salud, la seguridad y la estética, el control del olor principalmente, y también del sabor, es sumamente importante. El permanganato reduce estos efectos, por una parte, al romper las moléculas de las sustancias orgánicas causantes de estos efectos presentes en el agua bruta y por otra, al quedar las sustancias orgánicas adsorbidas por el propio precipitado de  $MnO_2$  formado en el proceso de oxidación-reducción.

Entre los olores de los productos químicos más comunes relacionados con los diferentes procesos industriales, podemos incluir los sulfuros, mercaptanos, cetonas, fenoles, aminas y aldehídos.

3.- Como algicida se emplea tanto en las estaciones de tratamiento como en los lagos y embalses para la prevención del desarrollo de algas.

4.- No produce trihalometanos, e incluso reduce los precursores de éstos.

5.- Contribuye a la coagulación, como ya se ha señalado anteriormente, dado que el producto resultante en la reacción de oxidación del permanganato, el dióxido de manganeso, como sustancia insoluble, forma coágulos que favorecen la coprecipitación de materias en suspensión y coloides en el agua. También se comportan estos coágulos o flóculos como adsorbentes en el interior de los filtros de arena.

En aguas con alto contenido en materia orgánica, se ha comprobado la mejora en la coagulación y por tanto en la eliminación, tanto de turbidez, como de D.Q.O., cuando se utiliza permanganato en preoxidación.

Las dos reacciones de oxidación-reducción principales del permanganato en el tratamiento del agua son:

---

a) En medio neutro o alcalino :



b) En medio ácido :



Es también destacable la reacción que tiene lugar en el laboratorio para la determinación de la oxidabilidad en medio ácido ( $\text{pH} < 3,5$ ) y caliente, y en la que se produce la reducción del permanganato a ión manganeso:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción serían necesarias 1,92 partes de  $\text{MnO}_4^-$  para la oxidación de una parte de manganeso y 0,94 partes de  $\text{MnO}_4^-$  en la oxidación de 1 parte de hierro,  $\text{Fe}^{++}$ :



En la práctica, las cantidades requeridas de permanganato, son algo menores, debido a la adsorción y el efecto catalizador del dióxido de manganeso formado o bien mayores, si hay materia orgánica en el agua.

El manganeso soluble en el agua tratada con permanganato depende en gran medida del pH (Cairox) Se han realizado muchos ensayos a este respecto, encontrándose en general, que a pH neutro o ligeramente ácido, el manganeso soluble en el agua filtrada era bajo ( $<40 \mu\text{g/l}$ ). A pH menores, el manganeso soluble aumenta proporcionalmente a la dosis de permanganato. En el caso del agua tratada en este estudio, las trazas de manganeso presente una vez sometida a oxidación con permanganato se encuentran dentro de los valores anteriormente citados.

Quizás una de las mayores ventajas que presenta el permanganato como oxidante reside en su fácil manejo, preparación de soluciones y dosificación. Comercialmente se expende en forma sólida, en cristales pequeños o en polvo, en recipientes estancos. Su pureza es generalmente del 98,5 al 99%. Se puede almacenar a la temperatura ambiente en lugares secos siendo estable hasta los 240° C. Se debe evitar su contacto con ácidos, metales pulverulentos, materias orgánicas, peróxidos y materias combustibles.

La dosificación del producto suele hacerse generalmente preparando previamente una solución, dado que el permanganato es bastante soluble en agua fría, estando su solubilidad muy influenciada por la temperatura, como se puede ver reflejado en la curva de solubilidad de la Figura 6.2.1. Se suele preparar en concentraciones entre 5 y 50 g/l no atacando de este modo al acero en todo el rango de pH, mientras que no es recomendable para su almacenamiento o transporte el bronce, el latón y el aluminio (Real Decreto 374/2001)

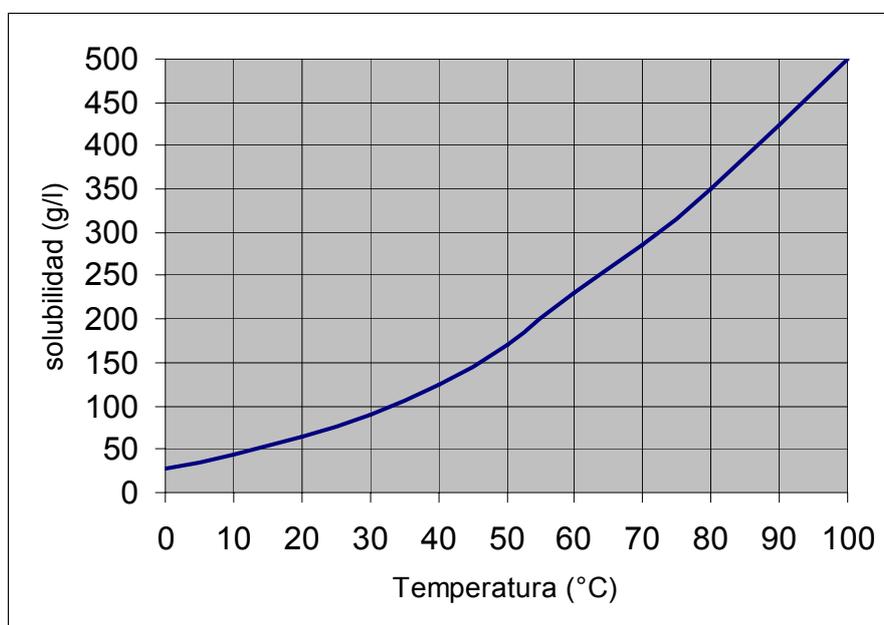


Figura 6. 1.- Curva de solubilidad en agua del permanganato potásico dependiendo de la temperatura

Los materiales más apropiados para su contención son en general las materias sintéticas plásticas, como PVC, teflón, polietileno. No son recomendables el caucho natural, nylon y polímeros de estireno-butadieno.

El producto se puede dosificar también en seco, mediante los dosificadores convencionales de materiales pulverulentos (Cairox)

Con todo lo expuesto hasta este momento, y a modo de resumen, se puede concluir que el permanganato potásico representa uno de los sistemas de oxidación más sencillos, versátiles y seguros del mercado. Al utilizar el permanganato potásico, se puede observar lo siguiente:

- 1.- Reacciona con una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos.
- 2.- Reacciona en un amplio intervalo de pH.
- 3.- No es necesario catalizador en la mayoría de sus aplicaciones
- 4.- El permanganato potásico proporciona los mejores resultados tanto en cuanto a la toxicidad como a la biodegradabilidad en aguas residuales.
- 5.- Puede ser una alternativa muy efectiva en cuanto a sus costes, frente a otras tecnologías que usan otros oxidantes.

#### **6.2.1.- Oxidación de complejos cianurados con permanganato potásico.**

Los derivados del cianuro se utilizan en minería, en la fabricación y en procesos de la industria química, encontrándose entre sus aplicaciones el endurecimiento de los metales ferrosos y la extracción de metales preciosos de los minerales. Debido a su naturaleza tóxica, todos estos procesos generan gran cantidad de aguas residuales con un alto grado de contaminación, siendo

necesaria la aplicación de procedimientos de detoxificación para la mayoría de dichos efluentes de aguas residuales.

### **6.2.1.1- Comportamiento del cianuro durante el proceso de oxidación con permanganato potásico. Resumen teórico.**

El pH al que se realiza la reacción de oxidación, al igual que con otras muchas oxidaciones en las que el reactivo principal es el permanganato, influye enormemente en la tasa de oxidación de los iones cianuro. De acuerdo con los resultados de P. Vella, la desaparición del permanganato con el pH puede ilustrarse como sigue (Figura 6.2.)

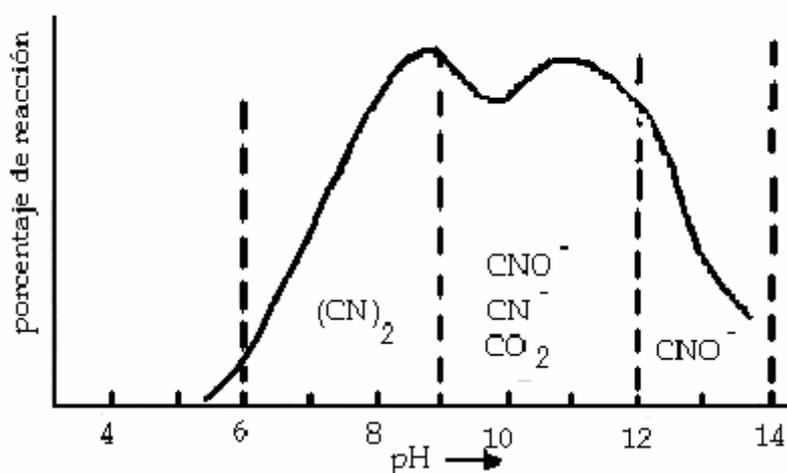


Figura 6.2.- Variación de la proporción de permanganato en solución, con el pH

Los porcentajes de reducción se pueden medir en el rango de pH entre 6 y 14. Obviamente, el porcentaje de reacción permanganato-cianuro es insignificante para valores de pH inferiores a 6, lo que sugiere que la molécula neutra de HCN es resistente a la oxidación. Para la interpretación de la gráfica es necesario tener en cuenta que el cambio de pH debe también incluir un cambio completo de la estequiometría y de los productos de la reacción. En este caso se distinguen 4 reacciones diferentes:

pH < 6	no se produce oxidación
pH 6 – 9	la oxidación genera (CN) <sub>2</sub>
pH 9 – 12	la oxidación genera CO <sub>2</sub> , CN <sup>-</sup> y CON <sup>-</sup>
pH 12 – 14	la oxidación genera CON <sup>-</sup>

A la vista de estos resultados aparentemente sólo hay dos caminos directos para lograr la reacción de oxidación: una en la que se obtendría el gas tóxico cianógeno, (CN)<sub>2</sub>, a pH 6 – 9 y el otro en dirección a la formación del cianato a pH 12 - 14 .

A pH 9 – 12 se dan un complejo modelo de reacciones paralelas consecutivas dando origen a CO<sub>2</sub> y CON<sup>-</sup> y generando CN<sup>-</sup> tóxico

Por tanto, para lograr que la reacción de oxidación tenga lugar de una manera eficaz y segura se tendrá que realizar a valores de pH fuertemente alcalinos (12-14). Para alcanzar las condiciones de alcalinidad adecuadas se realiza un aporte de Ca(OH)<sub>2</sub> (en concentraciones superiores a 1,8 g/l). Por otra parte, es importante señalar que los iones OH<sup>-</sup> son también formados como resultado de la reacción global de oxidación que tiene lugar:



Se garantiza de este modo que se va a tener alcalinidad suficiente y que además, ésta irá aumentando según avance la reacción.

Por otra parte, para el tratamiento de aguas con contenidos muy altos en cianuro (> 5000 ppm ), se va a requerir una mayor concentración de cal, dado que los iones Ca<sup>2+</sup> y OH<sup>-</sup> son absorbidos por el dióxido de manganeso hidratado y precipitado. En estos casos, es recomendable la dilución de las

soluciones residuales, dado que la presencia de altas concentraciones de hidróxidos de metales y del dióxido de manganeso crea problemas de lodos.

El uso del hidróxido sódico en lugar de la cal no es recomendable debido a que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  tienen una importante función como coadyudantes de la precipitación del  $\text{MnO}_2$ .

Una vez finalizada la reducción del permanganato como consecuencia del proceso de oxidación de los iones cianuro, se producen una serie de reacciones secundarias como la de formación de iones nitrato o bien la formación de cianato potásico, CONK, compuesto resistente a la oxidación con permanganato.

#### **6.2.1.2- Efectos del ión cúprico como catalizador durante el proceso de oxidación.**

P. Vella señala en sus informes que los iones de cobre actúan como catalizadores de la reacción global de oxidación del cianuro, (y sólo en ese caso). A partir de este hecho, realiza un estudio del efecto del ión cúprico bajo condiciones favorables, eliminando reacciones secundarias.

El rango de destrucción del cianuro aumenta marcadamente con la concentración del  $\text{Cu}^{2+}$ . Concentraciones del ión  $\text{Cu}^{2+}$  muy pequeñas (2-4 ppm) son suficientes para alcanzar velocidades muy rápidas para la reacción deseada. Como aditivo adecuado se utiliza el sulfato de cobre hidrato. Dicho cobre se elimina posteriormente como hidróxido de cobre.

*6.2.1.3.- La reacción global de oxidación.*

La reacción global que realmente tiene lugar durante el proceso de oxidación del cianuro con permanganato se expresa como sigue:



a valores de pH entre 12 y 14 alcanzados mediante saturación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

P. Vella señala que, con una concentración de 80 ppm de permanganato potásico en exceso, para una concentración inicial de cianuro entre 20 y 200 ppm, y tras 30 minutos de reacción, sólo permanece en solución una concentración residual de 0,2 ppm de cianuro. Para alcanzar estos resultados, el ensayo se realizó sometiendo a la muestra a una agitación fuerte mediante un agitador magnético y el permanganato se añadió con una concentración de 40 g/l.

Ensayos realizados con el permanganato en estado sólido, han arrojado resultados inferiores, incluso cuando la solución se agita de manera violenta. Se cree que dichos resultados son debidos probablemente a la formación de  $\text{MnO}_2$  sobre la superficie de los cristales inhibiendo de este modo la disolución.

Otros estudios realizados con aguas cianuradas (Universidad de Melbourne) señalan que son necesarios 4,05 Kg. de permanganato para oxidar 1 Kg. de  $\text{CN}^-$ . La expresión que representaría la cantidad de permanganato necesario para oxidar un volumen de agua determinado con una concentración inicial de  $\text{CN}^-$  sería:

$$g (\text{KMnO}_4) = V (\text{litros de agua}) \cdot [\text{CN}^-] (\text{ppm}) \cdot (4,05 \cdot 10^{-3}) \quad [70]$$

#### *6.2.1.4.- Reacción del permanganato con distintos cianuros*

A continuación se presenta un breve resumen sobre los distintos cianuros complejos atacables por el permanganato.

##### 1.- Cianuro complejo de Cadmio

El tetracianocadmiato de sodio,  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , en solución acuosa es rápidamente oxidado por el permanganato en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  como catalizador y 1,80 g/l de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . El rango de oxidación alcanzado es similar al obtenido para el KCN.

##### 2.- Cianuro complejo de Zinc

La oxidación del tetracianozincato de potasio ocurre de manera similar al caso del complejo de cadmio y bajo las mismas condiciones de reacción.

##### 3.- Cianuro complejo de Cobre

El complejo del cobre monovalente con cianuro,  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ , es la especie que muestra un rango más rápido de oxidación en comparación con el resto de los complejos cianurados de metales. Este hecho se pone de manifiesto también por el uso del cobre como catalizador de la reacción de oxidación. Pero es necesario añadir un mayor porcentaje de permanganato para alcanzar el punto final de la oxidación del ión cuproso a cúprico.

##### 4.- Cianuro complejo de Níquel

El complejo cianurado de níquel (II),  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , es el que se oxida más lentamente. La reacción puede llegar a durar entre 20 y 24 horas hasta alcanzar el punto final. En términos de constantes de estabilidad este resultado

no es sorprendente, dado que el complejo de ciano-níquel es muy estable. Este hecho implica complicaciones de cara a una aplicación del permanganato a aguas residuales cianuradas con una elevada concentración en ese compuesto. De todos modos, este tipo de complejos cianurados de níquel son mucho menos tóxico que otros compuestos, por lo que incluso existen tratamientos en los que se añaden sales de níquel para formar así, estos compuestos tan estables.

#### 5.- Cianuro complejo de Plata

El permanganato no ataca los complejos de plata. Estudios realizados demuestran que la adición de iones cloro a las reacciones no mejoran los resultados. La demanda inicial de permanganato que se aprecia en este tipo de ensayos es debido a la presencia de pequeñas cantidades de cianuro libre en solución, que es añadida para favorecer la disolución del complejo de plata.

#### 6- Cianuro complejo de Hierro

La oxidación tanto del tri-potasio hexaciano ferrato y del tetrapotasio hexaciano ferrato por el permanganato han dado resultados negativos permaneciendo en solución.

### **6.3- EXPERIENCIAS DE LABORATORIO Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

Las experiencias que a continuación se detallan se realizaron con aguas residuales procedentes de la Planta “El Valle” que la empresa Río Narcea Gold Mines, S.A. posee en Belmonte (Asturias). Las muestras de agua recogidas provienen tanto de la planta de tratamiento (A.P.) como de los drenajes superior (D.S.) e inferior (D.I.) de la balsa de contención que la empresa minera posee en sus instalaciones.

---

Metal	mg/l
Zn	0,10
Cd	0,04
Co	0,20
Na	600
K	26.5
Ca	65
Ni	0,00
Cu (A.P.)	70
Cu (D.S)	100
Cu (D.I.)	3

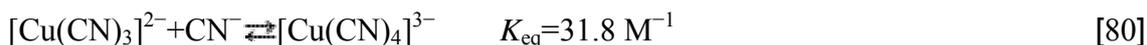
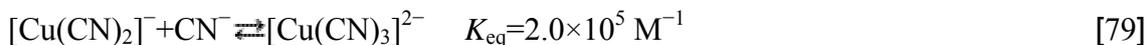
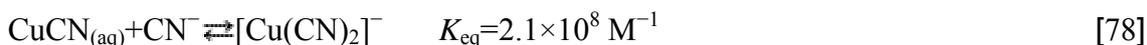
TABLA 6.1.-- Análisis medio de metales comunes en el agua del A.P, del D.S. y del D.I.

Los análisis medios de caracterización del agua arrojan valores similares para las tres fuentes (Tabla 6.1). La diferencia más significativa se encuentra en el valor correspondiente al cobre presente en solución, variando desde valores de 3 ppm para las muestras de agua del drenaje inferior de la balsa, 50-70 ppm para el agua de proceso y 100 ppm para el agua del drenaje superior.

El cobre encontrado forma parte de complejos cianurados cuprosos solubles, generados durante el proceso de cianuración, ya que los iones cúpricos reaccionan con el ión cianuro formando complejos de cobre muy inestables que se descomponen rápidamente (Sharpe, 1976; Baxendale and Westcott, 1959). en cianuro cuproso y cianógeno.(Gmelin Handbuch, 1965).

Los distintos complejos de cobre que pueden estar presentes en solución y sus constantes de equilibrio son los siguientes (S.C. Cheng)





La presencia de una u otra de estas especies va a depender del pH, de la temperatura, de la concentración de Cl en solución (G. C. Lukey et al) y de la concentración total de cobre y cianuro presente (T. Tran). Como se puede observar en las Figura 6.3 y 6.4, la formación del compuesto  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  se ve favorecido a pH inferiores a 6 y a muy bajas concentraciones de cianuro. Para el caso del  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  se da en condiciones de pH elevadas y altas concentraciones de cianuro, cómo ocurre en las aguas de Río Narcea. Según Versiane Albis, con una relación molar entre el cianuro y el cobre de 3, más del 93 % del cobre presente se encuentra como  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ . Para el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  su presencia es debido a la elevada concentración de cianuro que es necesario añadir durante el proceso de lixiviación para mejorar la adsorción selectiva del complejo de oro y a su baja adsorción sobre el carbón activo.

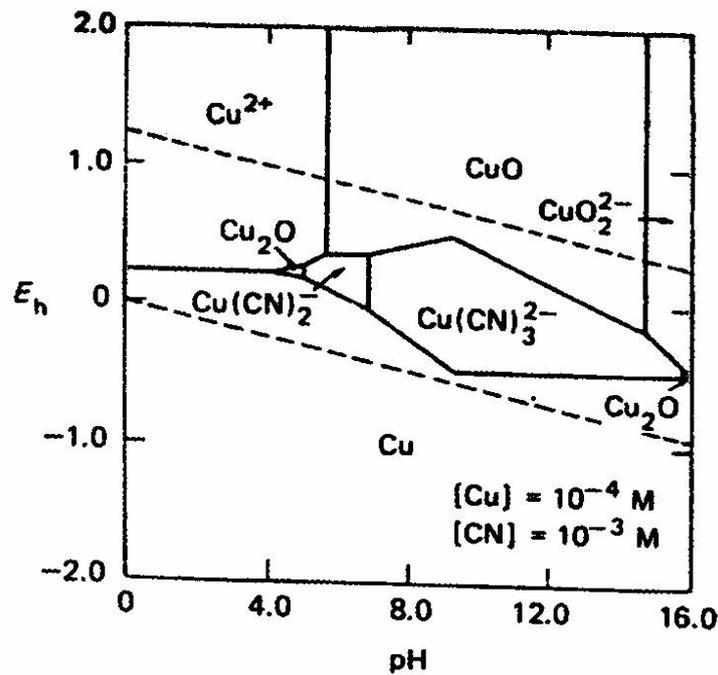


Figura 6.3 .-Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-CN- H<sub>2</sub>O a 25 °C

La destrucción del complejo cianurado dejaría libre el metal, en este caso el cobre, que podría ser eliminado de este modo mediante precipitación en forma de hidróxido si se alcanzan las condiciones adecuadas de pH, pues el pH inicial de las aguas es de 8,6.

Por otra parte, la lixiviación de menas que contienen minerales de sulfuro de cobre reactivo, produce una elevada concentración de tiocianatos (SCN), que en nuestro caso exceden las 500 ppm de media. Aunque la EPA (Environmental Protection Agency of USA) no lo considera peligroso, influye muy negativamente en todos los procesos de detoxificación con oxidantes, por su elevado consumo (T.Tran)

En las primeras experiencias realizadas se determinó la eficacia del permanganato potásico como oxidante para este tipo de aguas. Se realizaron ensayos con muestras de 50 ml de agua de proceso y de los drenajes superior

e inferior de la balsa a las que se les subió el pH a 12 mediante cal para evitar el desprendimiento de ácido cianhídrico. Una vez estabilizado el pH se les añadieron distintas cantidades de permanganato sometiénolas a agitación magnética durante 20 minutos antes de proceder a su filtrado y posterior análisis. Como métodos de medida se adoptó la determinación del cobre en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica y para la determinación de los cianuros WAD (Weak Acid Dissociable), al que pertenece el cianuro de cobre presente en las aguas estudiadas, mediante colorimetría utilizando como método de medida el ácido pícrico (Anejo 1).

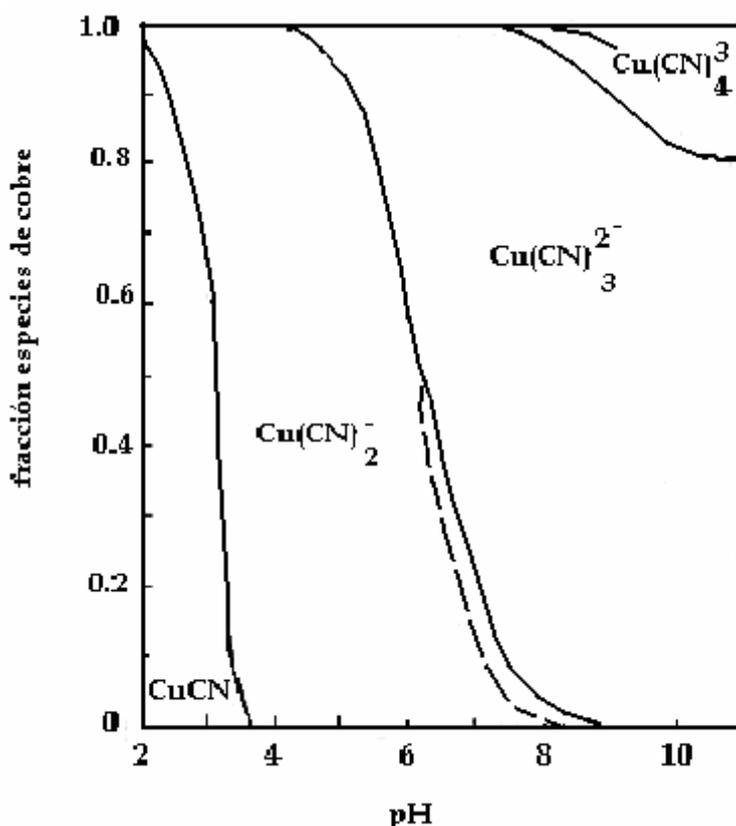


Figura 6.4.- Diagrama de complejos de cobre frente a pH

Como primer dato a destacar de la observación de la Tabla 6.II llama la atención el hecho de que la contaminación presente en las aguas recogidas del drenaje inferior de la balsa de contención es superior a la presente en las

aguas recogidas del drenaje superior. Aunque este hecho pudiese resultar contradictorio, es necesario recordar que la instalación minera de la que proceden las aguas estudiadas, tiene implantado un sistema de descontaminación de aguas cianuradas según la patente INCO/SO<sub>2</sub>. Por lo tanto, los valores de las aguas de los drenajes dependerán de las condiciones iniciales del agua de proceso (que depende asimismo del material tratado), así como de la situación de funcionamiento de dicha planta de descontaminación, pues una parada o un simple mal funcionamiento puntual de dicha instalación puede acarrear vertidos a la balsa con cantidades elevadas de complejos cianurados.

Tabla: 6.II. Resultados del tratamiento de las aguas del D.S., del D.I. y A.P. con distintas cantidades de permanganato potásico.

<b>50 ml muestra</b>	<b>KMnO<sub>4</sub> 5 % ml</b>	<b>Cu ini ppm</b>	<b>Cu fi ppm</b>	<b>CN ini ppm</b>	<b>CN fi ppm</b>	<b>mg KMnO<sub>4</sub> / mgCN</b>
D.I.	0,005	28	0,22	25,6	16,6	0,19
D.I.	0,010	28	1,83	24	16,6	0,41
D.I.	0,10	28	0,46	16,6	1,6	6
D.I.	0,15	28	0,08	16,6	0,5	9
A.P.	0,005	40,5	36	23,45	22,3	0,21
A.P.	0,010	40,5	29,5	23,45	21	0,43
A.P.	0,10	40,5	2,48	23,45	2,98	4,26
A.P.	0,15	40,5	1,77	23,45	3,81	6,4
D.S.	0,005	20	18	14	12,83	0,35
D.S.	0,010	20	10,6	14	11,7	0,7
D.S.	0,10	20	2,17	14	9	7,14
D.S.	0,15	20	1,3	14	0,5	10,7

Para el caso de los resultados presentados en la Tabla 6.III. los valores de contaminación inicialmente obtenidos son inferiores a los de la Tabla 6.II. Además de la variación de las condiciones de tratamiento utilizadas, es

necesario destacar la posible evolución en el tiempo que sufren las muestras. El tiempo transcurrido desde la recogida de las aguas hasta su posterior análisis en el laboratorio, permite la evolución de los distintos compuestos presentes en solución, dando lugar a una serie de reacciones secundarias que pueden alterar los valores de las concentraciones observadas. En el caso concreto de los cianuros de cobre, la exposición a la luz solar o una simple aireación puede favorecer la destrucción de parte de los complejos cianurados.

Tabla: 6. III. Resultados del tratamiento de las aguas del D.S., del D.I. y A.P. con distintas cantidades de permanganato potásico.

<b>50 ml muestra</b>	<b>KMnO<sub>4</sub> 5 % ml</b>	<b>Cu ini ppm</b>	<b>Cu fi ppm</b>	<b>CN ini ppm</b>	<b>CN fi ppm</b>	<b>mg KMnO<sub>4</sub> / mgCN</b>
D.I.	0,005	1,05	0,03	2,3	1,39	2,17
D.I.	0,010	1,05	0,10	2,3	1,38	4,34
D.I.	0,10	1,05	0	2,3	0,05	43,5
D.I.	0,15	1,05	0,05	2,3	0,10	65,3
A.P.	0,005	2,20	1,8	1,9	0,8	2,63
A.P.	0,010	2,20	0,03	1,9	0,5	5,26
A.P.	0,10	2,20	0,06	1,9	0,05	52,63
A.P.	0,15	2,20	0,1	1,9	0,3	79
D.S.	0,005	20	14,8	13	11,8	0,38
D.S.	0,010	20	9,22	13	10,6	0,77
D.S.	0,10	20	2,17	13	0,01	7,7
D.S.	0,15	20	1,3	13	0,03	11,5

Por otra parte, los resultados de detoxificación observados en las Tablas 6.II y 6.III permiten vislumbrar una alta eficacia del permanganato como agente oxidante de los complejos cianurados. Cuando el complejo cianurado se ha roto, el ión cobre queda libre en solución precipitando como un hidróxido insoluble gracias a la elevada alcalinidad que presenta la solución y favorecido

por la acción del dióxido de manganeso como coagulante-floculante. Así, los análisis realizados a las muestras una vez filtradas, arrojan elevados porcentajes de eliminación del metal pesado.

### **6.3.1.- Experiencias en un laboratorio situado en las instalaciones de la planta “El Valle”.**

Como ya se ha señalado, este trabajo se planteó desde un principio como la búsqueda de un método de detoxificación de aguas cianuradas de mina principalmente eficaz y por supuesto económico. De los resultados obtenidos hasta este momento se podía deducir la viabilidad del proceso, si bien podrían surgir una serie de problemas que era necesario subsanar, como por ejemplo la calidad que presentaban las muestras analizadas. Las aguas, una vez recogidas por diferentes empleados de la empresa, pasaban varios días hasta su llegada a los laboratorios de la Escuela de Minas de Oviedo para su posterior tratamiento y análisis. Durante este tiempo, dichas muestras estaban sometidas a cambios de temperatura, de luz, y a la propia evolución de los distintos compuestos presentes en solución. Por otra parte, aunque de menor importancia, también podría existir la posibilidad de utilizar muestras de mayor volumen para cada ensayo, lo que facilitaría la exactitud en la dosificación del permanganato, consiguiendo de este modo unas relaciones entre el cianuro detoxificado y el permanganato añadido más exactas, lo que nos permitiría obtener unas conclusiones más fiables.

Para subsanar dichas dificultades, la empresa Río Narcea Gold Mines, S.A. se brindó a ceder unas instalaciones en la propia planta para instalar un pequeño laboratorio y realizar nuevos ensayos. Se comenzó de este modo un estudio más en profundidad.

En el improvisado laboratorio se instalaron dos pequeños reactores de acero inoxidable con tres placas deflectoras y con un sistema de agitación formado

por un agitador vertical de doble hélice, con tres palas inclinadas por cada hélice y adosado a un grupo motor de agitación variable, como se puede ver en la figura 6.5. Para la realización de cada ensayo se recogía una muestra de varios litros de agua directamente del agua de proceso de la planta de tratamiento a la que se le analizaba su contenido en cianuro y cobre antes y después del tratamiento con permanganato potásico. Para la determinación del contenido en cianuro se realizaba directamente mediante un colorímetro Brinkmann (Figura 6.6) utilizando el método del ácido pícrico y para la determinación del cobre en solución se enviaba al laboratorio de absorción atómica de la propia planta.

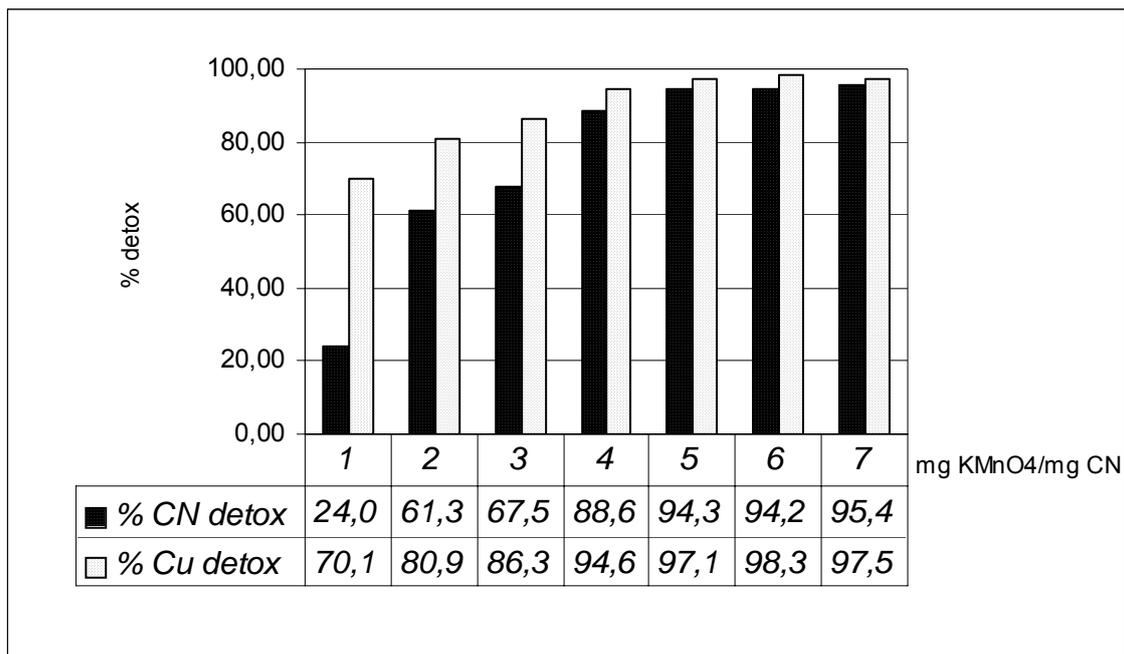


Figura 6.5.-Vista de los reactores preparados para los análisis en el laboratorio de la mina

El agua recogida se distribuía en volúmenes de 4 litros en los dos reactores para realizar dos ensayos en paralelo (de modo que los resultados obtenidos fueran más exactos) y se les sometía a agitación. Para subir el pH de la solución se añadía cal hasta alcanzar el valor de alcalinidad de 12 y posteriormente se adicionaban distintas cantidades de permanganato.



Figura 6.6.- Vista del espectrofotómetro durante una medida en el laboratorio de la mina.



Gráfica 6.1: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un Agua de Proceso con contaminación inicial baja por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.

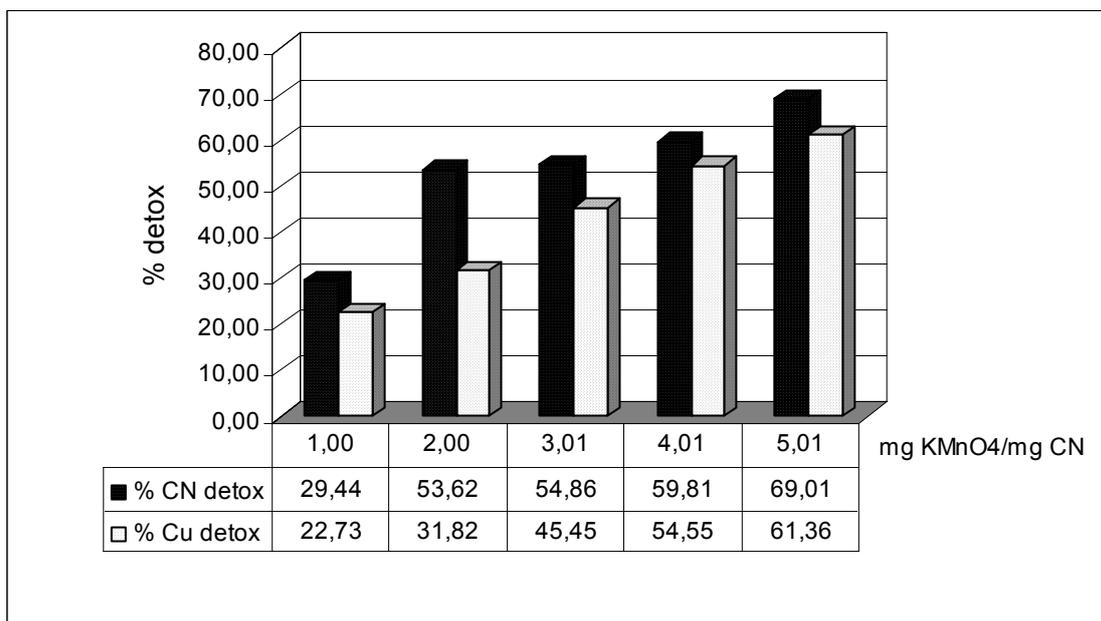
En la gráfica 6.1 se recogen los datos de los ensayos realizados con un agua de concentración inicial muy baja en cianuro, 15 ppm, y de 24,1 ppm de cobre. A medida que se aumenta el permanganato potásico añadido, los porcentajes

de cianuro destruido aumentan, permaneciendo sólo un pequeño residuo en solución. Dicho residuo procede bien de trazas de diversos cianuros de otros metales pesados que no son atacados por el permanganato potásico, o bien por la destrucción de los tiocianatos presentes que en su degradación generan nuevos iones cianuro (1), dado que en análisis realizados al agua de proceso para la determinación del contenido en tiocianatos arrojaron valores superiores a 450 ppm.



Para el caso del cobre, la eliminación observada es aún más efectiva, dado que se alcanzan valores que superan el 97%. Esto concuerda con la hipótesis inicial en la que el cobre presente en solución se asociaba a los complejos cianurados y que una vez el ión metálico libre, precipitaría como hidróxido gracia a las condiciones de alcalinidad alcanzadas. Los pequeños residuos de cobre que persisten en solución pueden asociarse bien a cobre coloidal, o bien a una pequeña redisolución del cobre debido a la generación de nuevos cianuros como consecuencia del ataque de los sulfocianuros por parte del permanganato, como ya se ha comentado anteriormente.

En la gráfica 6.2 los ensayos recogidos corresponden a resultados obtenidos a partir de un agua de proceso con una concentración inicial de 35,658 ppm de cianuro y 62,9 ppm de cobre, que fue sometida a un pretratamiento con permanganato de tal modo que para los resultados expuestos en dicha gráfica, se partió de unas concentraciones de 1,936 ppm y 2,20 ppm de cianuro y cobre, respectivamente.

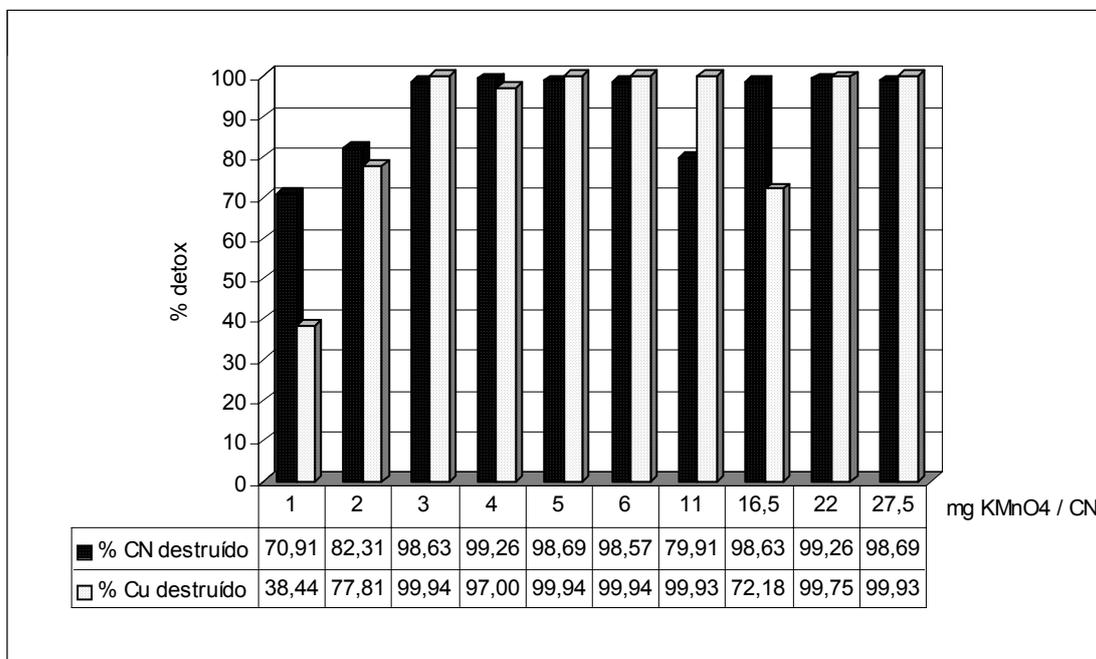


Gráfica 6.2: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un Agua de Proceso previamente tratada con permanganato, por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.

De la observación de la gráfica lo primero que llama la atención es el mayor porcentaje de eliminación que presenta el cianuro en comparación al cobre. En la gráfica 6.1 esta relación se invierte, lo que es más lógico: El cobre se encuentra presente en el complejo cianurado en una relación cercana al 2 a 1. Este hecho, unido a las bajas eliminaciones alcanzadas, que apenas superan el 60 %, nos indican que, como ya se ha señalado anteriormente, es necesario tener en cuenta las reacciones secundarias producidas por el permanganato con el sulfocianuro que dan lugar a nuevos iones cianuro en solución, así como pequeñas redisoluciones del cobre, presencia de cobres coloidales y de otros cianuros WAD.

Llegados a este punto, y realizando una visión en conjunto de todos los resultados expuestos en las gráficas 6.1 y 6.2, se podemos deducir que el proceso de detoxificación de las aguas cianuradas de mina con bajas

concentraciones en cianuro complejo de cobre resulta ser efectivo, alcanzando unos valores de detoxificación muy elevados.

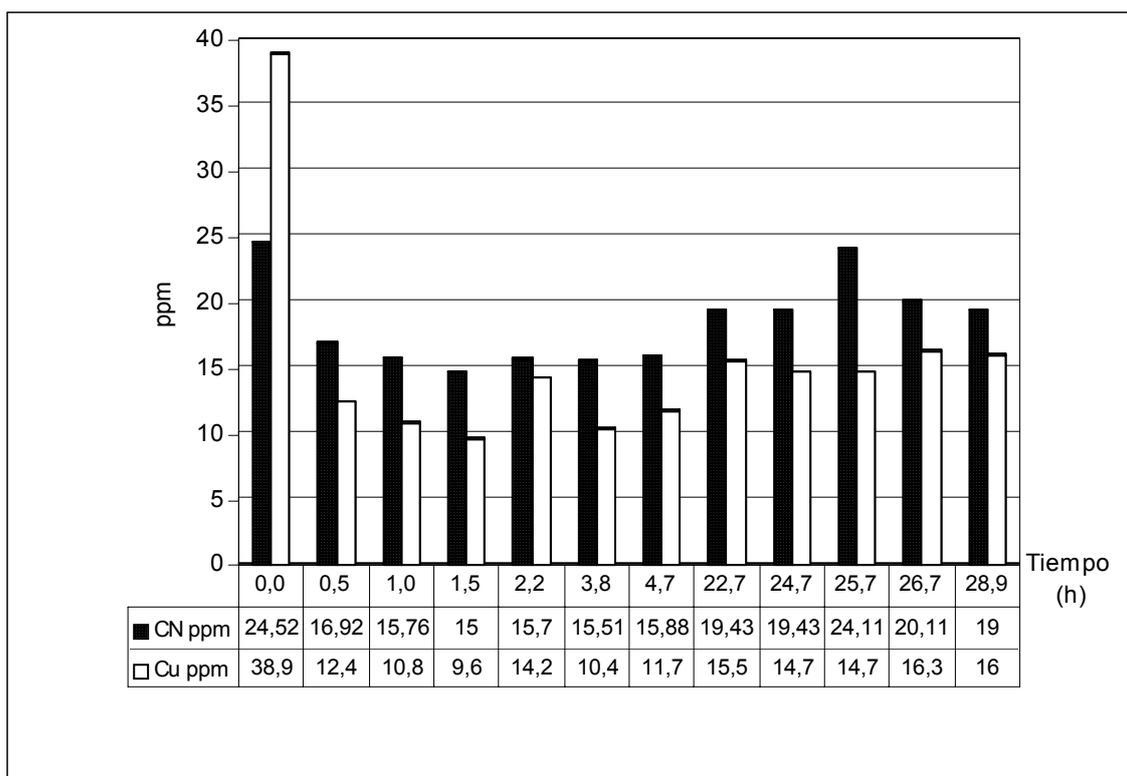


Gráfica 6.3: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un agua procedente del tanque CIL, muy contaminada, por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.

Demostrada la eficacia del permanganato en la eliminación del complejo cianurado de cobre para aguas cianuradas poco contaminadas, se plantea la posibilidad de su utilización en aguas fuertemente contaminadas. Para tal efecto, se realizaron una serie de ensayos con agua procedente del tanque CIL de la planta de tratamiento, que presenta unas concentraciones de cobre y cianuro de 160 y 312 ppm, respectivamente. Los resultados obtenidos y representados en la gráfica 6.3.3 destacan por su contundencia, rozando el 100% de eliminación tanto para el cianuro como para el cobre.

Se puede concluir así, que el proceso de destrucción del complejo cianurado de cobre con permanganato potásico es un proceso muy eficaz incluso en

condiciones extremas de contaminación, permitiendo el envío a cauce público de la solución una vez tratada dentro de las condiciones legales medioambientales actualmente vigentes en nuestro país. Pero dado que queda siempre en solución un residuo de cianuro y de cobre, es interesante saber la evolución en el tiempo de estas pequeñas trazas.



Gráfica 6.4.: Evolución en el tiempo del CN y Cu presentes en un agua tratada con una relación en peso de permanganato a cianuro inicial igual a 1.

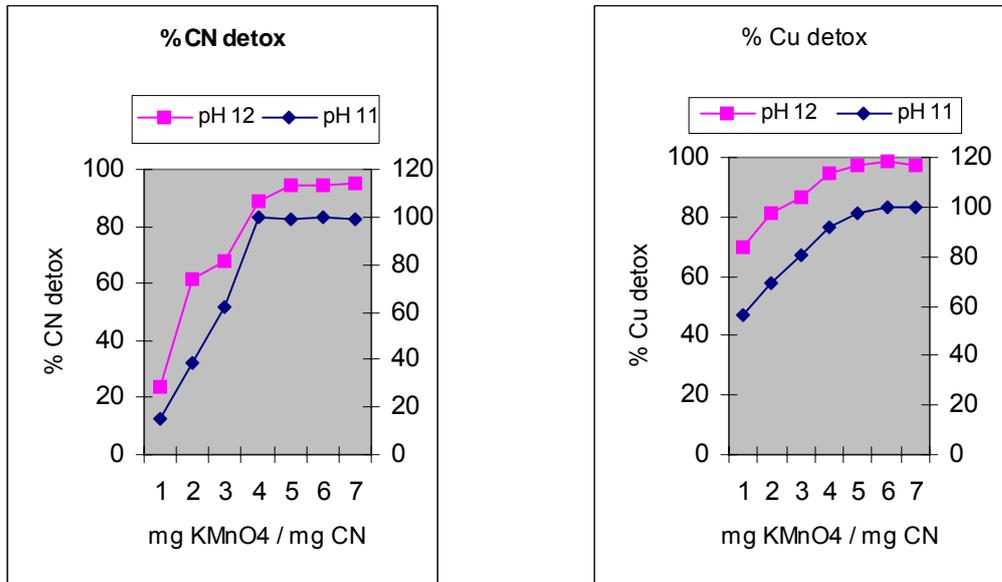
En la gráfica 6.4. se puede ver la evolución en el tiempo que sufre un agua tratada con permanganato potásico en una relación en peso con el cianuro inicial de 1 a 1. El procedimiento seguido es el siguiente: a partir de un agua de concentración inicial 24,518 ppm de CN y 38,9 ppm de Cu, se le añadieron 3,92 ml de  $\text{KMnO}_4$ . La mezcla se dejó agitando media hora antes de tomar la primera muestra para su análisis y posteriormente se recogieron nuevas muestras cada cierto tiempo para su control. Una vez representados los

resultados obtenidos se puede apreciar en la gráfica cómo se produce una ligera disminución en los contenidos de cobre y cianuro durante las cinco primeras horas, para posteriormente experimentar un ascenso que para el caso del cianuro llega a rozar el valor inicial transcurridas 25 horas.

Estas variaciones en las concentraciones son las esperadas para un experimento de estas características según se refleja en la abundante bibliografía consultada (Mudder), dado que la agitación a la que se somete la muestra durante todo el experimento, así como el hecho de que las muestras permanezcan en contacto con la luz solar, favorecen la degradación natural tanto de los cianuros residuales como de los tiocianatos presentes en solución. Para el caso del cobre, la oscilación es menor, permaneciendo en solución una concentración bastante regular de dicho metal. Las variaciones que se aprecian son debidas a pequeñas redisoluciones del cobre depositado que podrían subsanarse con una eliminación del depósito formado.

#### ***6.3.1.1-Otros ensayos complementarios realizados***

Durante el tiempo en el que se desarrollaron los ensayos anteriormente expuestos, se realizaron una serie de experiencias complementarias siguiendo las indicaciones de los técnicos de la propia empresa buscando, principalmente, una posible mejora económica del proceso. Uno de los ensayos realizados consistió en valorar el efecto que supondría un descenso del pH de la solución durante el proceso del valor óptimo de 12 a un valor inferior, 11. En las gráficas 6.5 se puede comparar la evolución que presenta la solución ante diferentes cantidades de permanganato.

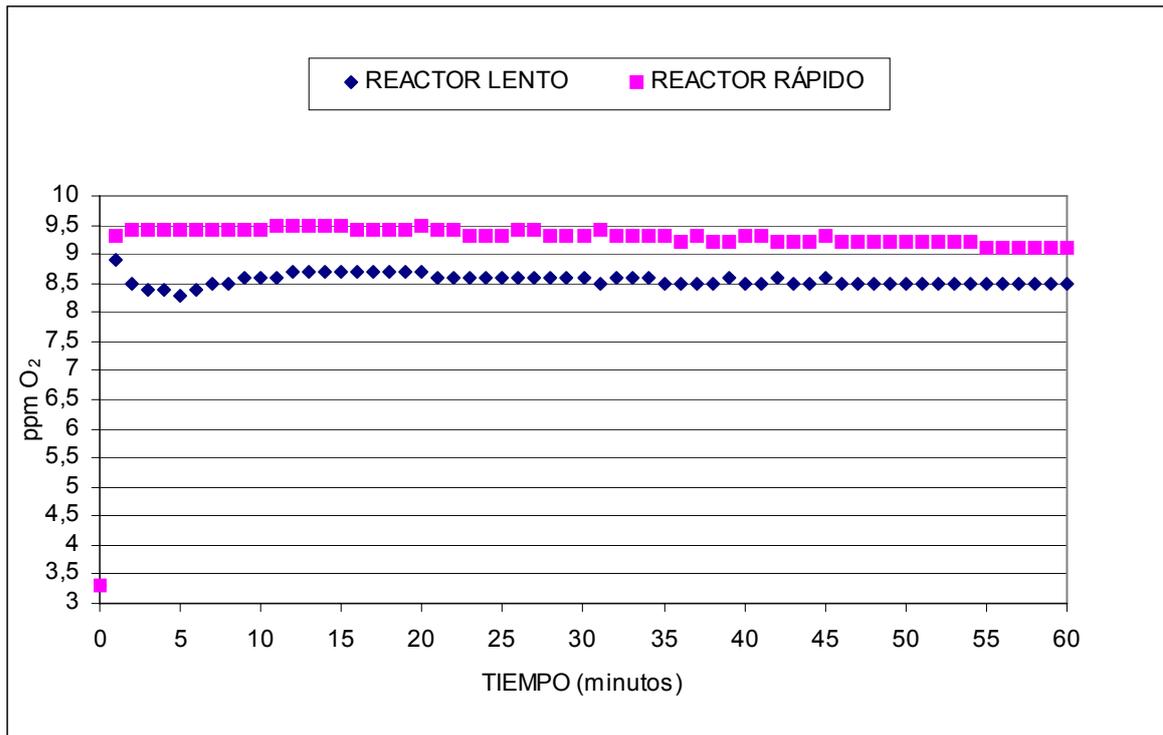


Gráfica 6.5: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados del agua a valores de pH 11 y 12.

Un valor de pH en la solución inferior a 12 supone, según la figura 6.2, una generación de gases cianhídrico y cianógeno principalmente, que resultan muy tóxicos, sin implicar por ello, una mejora en los resultados de detoxificación obtenidos. Las gráficas 6.5 constituyen un ejemplo claro de lo anteriormente señalado, y sirven para corroborar lo expuesto en la bibliografía existente. Por lo tanto, el ahorro que supondría el descenso en el consumo de cal necesario para elevar el pH en un punto, nunca podría compensar el grave riesgo al que estarían expuestos tanto los obreros de la instalación como el medio ambiente en general.

Otro de los ensayos realizados permite determinar la velocidad de saturación de la solución en oxígeno al variar la velocidad de agitación. El oxígeno es un oxidante muy conocido y ayuda a la destrucción de los complejos cianurados. Por lo tanto, parece coherente pensar que un aumento de su presencia en la mezcla va a favorecer el proceso de detoxificación e incluso se podría llegar a plantear una posible disminución del consumo de permanganato. Para la

realización del experimento se realizaron dos ensayos en paralelo con muestras de 4 litros cada una en las condiciones iniciales, es decir, sin variar su pH, y se les sometió a distintas velocidades de agitación: 1.500 y 700 r.p.m., midiendo en cada minuto las ppm de oxígeno presentes en ambas soluciones.



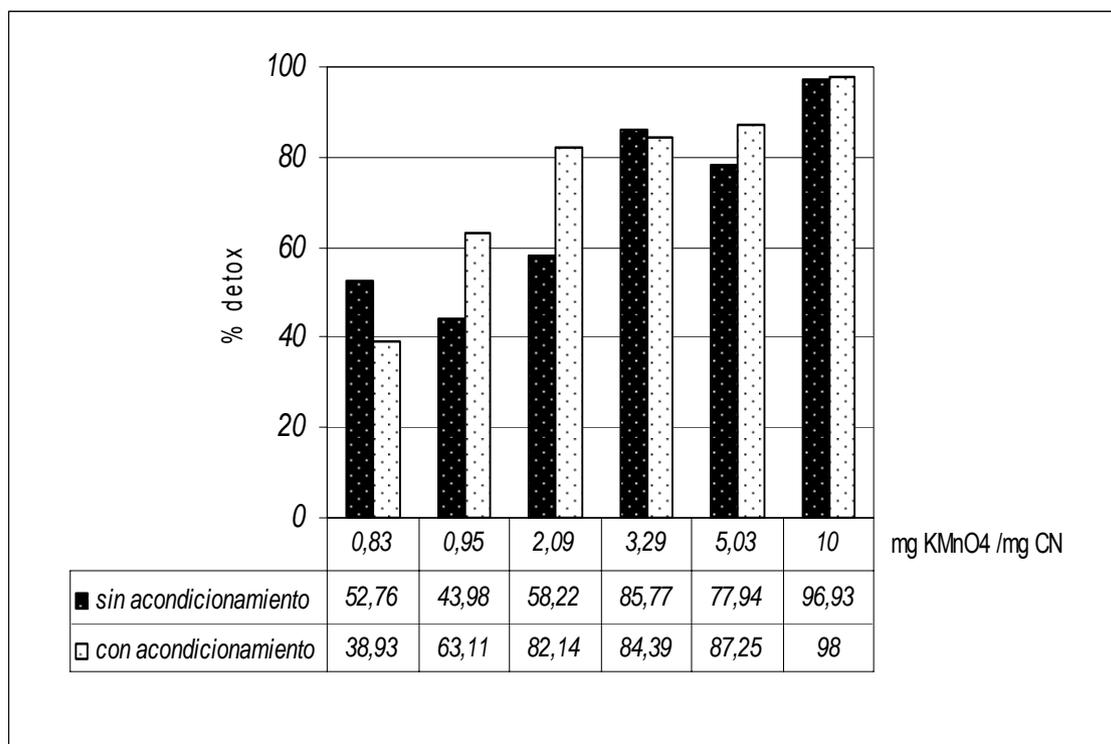
Gráfica 6.6 : Medida de las ppm de oxígeno presentes en el agua de tratamiento sometida a dos velocidades de agitación distintas

Se observa cómo la saturación en oxígeno de la solución se produce en los primeros minutos para las dos velocidades de agitación, obteniéndose una mayor proporción de oxígeno a mayor velocidad de agitación. El incremento de oxígeno en los dos ensayos realizados, es superior al 10% siendo necesarios 15 minutos para alcanzar el máximo de oxígeno presente en solución, lo que avala el tiempo de agitación de los ensayos realizados con permanganato que se ha fijado en 20 minutos.

Las concentraciones de oxígeno con la que se está trabajando son bastante elevadas, incluso para el caso de una velocidad de agitación tan baja como es la de 700 r.p.m., por lo que lo realmente importante de un buen control del proceso de agitación no radica únicamente en el hecho de favorecer una mayor presencia de oxígeno en solución sino en favorecer la homogeneidad de la solución para obtener de este modo las mejores condiciones de reacción posibles entre los distintos reactivos presentes en solución.

En el mismo sentido se realizaron ensayos para comprobar la eficacia de acondicionar la solución después de añadir la cal necesaria para elevar su pH, es decir, agitar la muestra durante un período de 30 minutos una vez añadida la cal, para conseguir de este modo una disolución eficaz del reactivo y la estabilidad del pH antes de la adición del oxidante, o si no se produce dicho acondicionamiento.

Como se puede observar en la gráfica 6.7 los resultados obtenidos en ambos casos son muy parecidos una vez alcanzado el valor de dosificación óptimo de permanganato.

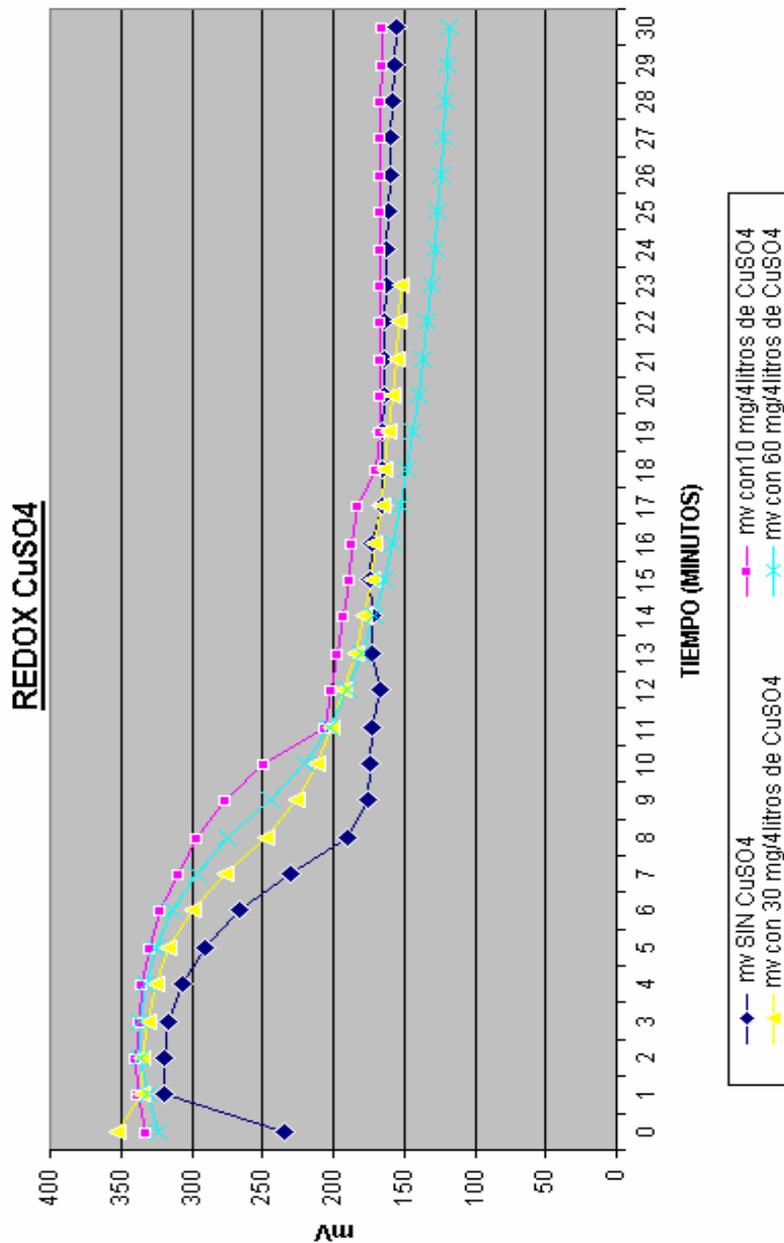


Gráfica 6.7: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados de un agua acondicionada y sin acondicionar por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.

Finalmente, y basados en la bibliografía consultada en la que se pone de manifiesto que el cobre  $\text{Cu}^{++}$  resulta un excelente catalizador para esta reacción de destrucción, ayudando además a la floculación y posterior decantación del depósito formado (P. Vella), se realizaron una serie de ensayos para comprobar la efectividad de dicho catalizador, a pesar de que en nuestro caso, y como ya se ha señalado anteriormente, el agua de R.N.G.M. posee bastante  $\text{Cu}$  en solución debido a la materia prima de partida que es tratada en la obtención del oro y este tipo de ensayos puedan resultar en cierto modo contradictorio dado que implicarían añadir una mayor cantidad de dicho metal cuando realmente lo que se está intentando es su eliminación por su elevada toxicidad.

En la gráfica 6.8, se representan los resultados obtenidos en los ensayos redox realizados con distintas cantidades de sulfato de cobre y sin dicho componente. Se realizaron ensayos en paralelo con 10, 30 y 60 mg por cada 4 litros de

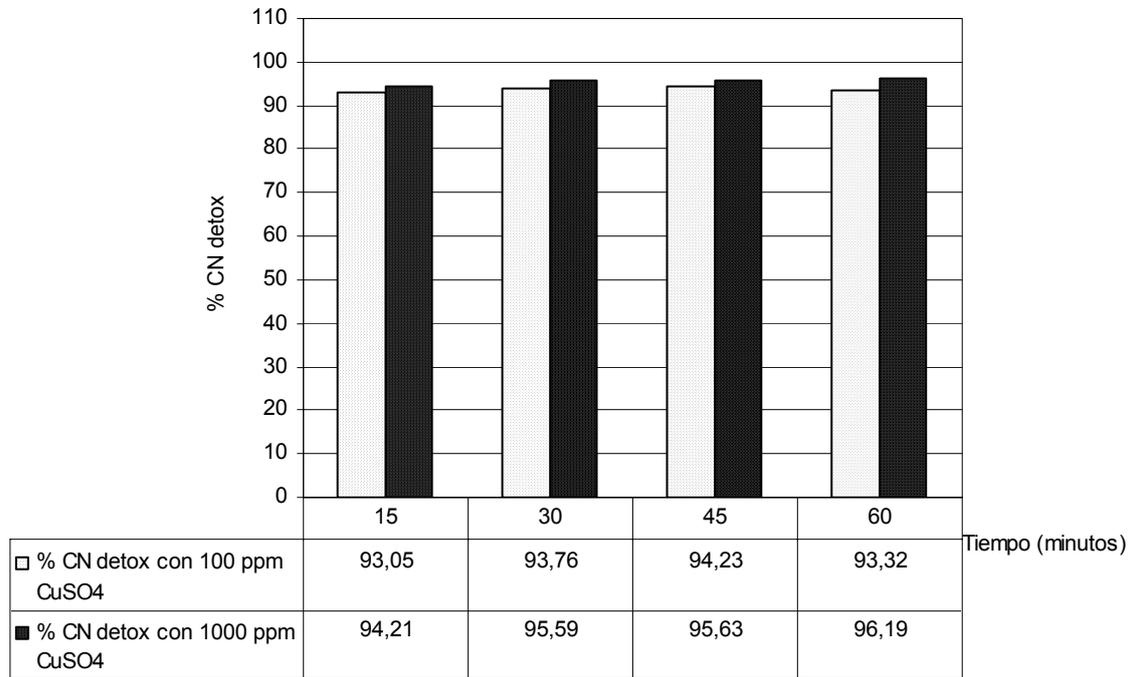
muestra del agua de proceso, y sin sulfato. Las muestras de agua estudiadas tenían una concentración inicial de CN de 38,395 ppm, y de 61,5 ppm de Cu y se les añadieron permanganato potásico en una relación de 5,33 mg de  $\text{KMnO}_4$  por cada mg de CN.



Gráfica 6.8.: mV redox en función del tiempo para distintas cantidades de catalizador añadidos a la solución.

De la observación de los resultados representados se deduce que la presencia de cantidades de cobre adicionales en el agua analizada cataliza la reacción levemente, y no del modo esperado, probablemente porque el cobre en solución es suficiente. Tras 15 minutos de iniciado el ensayo, todas las reacciones estudiadas se estabilizan, por lo que para nuestro caso en concreto, añadir una cantidad adicional de cobre como sulfato sólo implicaría una mayor concentración del metal pesado en solución. Por otra parte, este compuesto no sería atacado por el permanganato quedando en solución.

En la gráfica 6.9 se observan los resultados de detoxificación del cianuro obtenidos en el tiempo a igualdad del resto de los parámetros, con 100 y 1000 ppm de catalizador. Se han utilizado 3,92 mg de permanganato potásico por cada mg de CN inicial obteniéndose resultados muy similares para ambas cantidades de catalizador utilizadas.



Gráfica 6.9: Porcentajes de Cobre y de Cianuro detoxificados en el tiempo de un agua catalizada con 100 y 1000 ppm de CuSO<sub>4</sub>, respectivamente y a la que se le añade KMnO<sub>4</sub> en una relación de 3,92 mg por cada mg de CN inicial..

### 6.3.2.-Conclusiones tras las experiencias de laboratorio.

Las experiencias realizadas en el laboratorio y expuestas anteriormente ponen de manifiesto la efectividad del uso del permanganato potásico como oxidante de complejos cianurados, preferentemente de cobre, en aguas contaminadas de mina, y más concretamente para el agua de la empresa asturiana a la que pertenecen las aguas estudiadas. Gracias a los resultados obtenidos se decidió desarrollar una planta en continuo a escala piloto como se verá posteriormente, que pueda adaptarse a condiciones extremas de contaminación, abriendo la vía a una posible instalación industrial. La viabilidad o no del proceso quedaría pendiente de un estudio económico exhaustivo por parte de la empresa.

#### **6.4. ENSAYOS EN PLANTA PILOTO**

Una vez obtenidos los resultados de los ensayos realizados en laboratorio, el siguiente paso a seguir en la investigación desarrollada era el de diseñar y construir una pequeña planta piloto que nos indicara definitivamente la posible viabilidad industrial del proceso. Ante este reto se planteaban no sólo las dificultades propias del diseño y construcción de la instalación, sino el hecho de trasladar un proceso realizado hasta este momento en condiciones controladas en el laboratorio a un proceso en continuo con todas las posibles variables que esto conlleva.

##### **6.4.1. Diseño y construcción**

La planta piloto diseñada, cómo se observa en la Figura 6.7, consta de un tanque de 5 m<sup>3</sup> de capacidad con un agitador interior formado por dos hélices a distintas alturas conectado a un variador de frecuencia Figura 6.8. La alimentación del agua a tratar al tanque se realiza mediante una tolva superior que descarga a la mitad de la altura del tanque, logrando de este modo, una mezcla más homogénea.

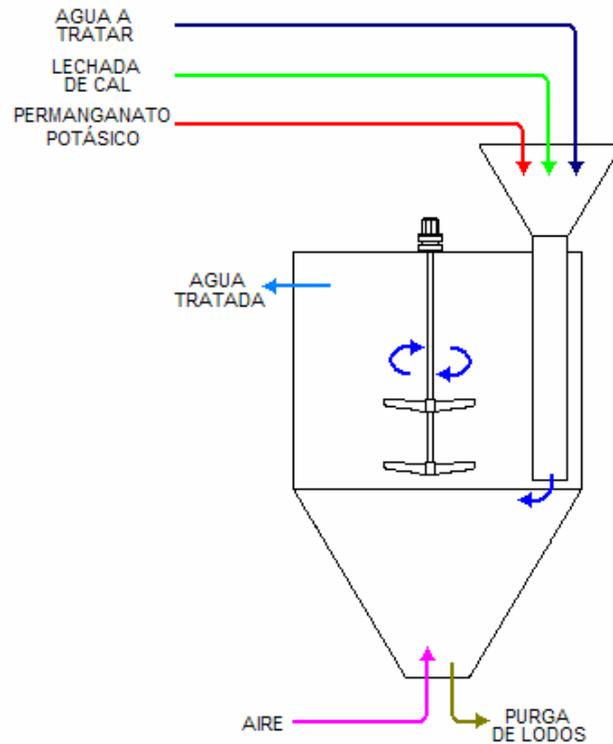


Figura 6.7.- Esquema general de la planta piloto

Dentro del tanque se instaló un pH-metro que mediante un PLC, permite controlar la dosificación de la lechada de cal y mantener de este modo la alcalinidad en el valor deseado. La lechada de cal procede de una derivación de la propia planta de tratamiento industrial y se alimenta por la parte superior. Paralela a la tubería de la lechada se instaló otra para la dosificación del permanganato potásico líquido, disuelto al 2,5 %, en la misma tolva mencionada.



Figura 6.8.- Cuadro eléctrico para la instalación de bomba y agitador

El permanganato utilizado se recibió en forma sólida, en bidones de 25 kg provenientes de la empresa Carus Nalón (Trubia) y se disolvió en tanques de 1000 litros para conseguir una mezcla al 2,5% que permite su utilización sin tener el problema de una posible cristalización del reactivo pues su solubilidad depende de la temperatura (Figura 6.1). Adosado al tanque de permanganato se instaló una bomba con membranas de teflón accionada mediante cuadro eléctrico (Figura 6.9.) que permite la dosificación del permanganato al tanque de la solución.



Figura 6.9.- Tanque y bomba dosificadora de permanganato

El agua una vez tratada es expulsada por un rebosadero situado en la parte superior del tanque desde donde se recogieron las distintas muestras para su análisis. El agua eliminada se evacua mediante una canaleta hasta una pequeña “balsa” donde el flóculo de precipitado, formado por hidróxido de cobre y dióxido de manganeso, acaba depositándose.

En la figura 6.10. se puede ver una vista general de la planta piloto instalada donde se observa con claridad el tanque mezclador.



Figura 6.10.- Vista general de la planta piloto.

#### **6.4.2.- Ensayos realizados y discusión de los resultados.**

Una vez subsanados los distintos problemas, principalmente mecánicos, que acarrea la puesta en marcha de una instalación de estas características, se empezaron a obtener los primeros resultados. Mediante análisis de laboratorio se realizaba un control tanto del cianuro como del cobre presente en las aguas, observándose cómo la eliminación de ambos residuos estaba relacionada. Por agilidad del proceso, dado que la determinación del cobre en solución debe

hacerse mediante absorción atómica y el cianuro se podía obtener directamente en el laboratorio instalado para este estudio, se realizaron sólo controles sobre la evolución de este parámetro y, muy puntualmente, sobre el cobre para corroborar que las relaciones de eliminación de ambos componentes se mantenían.

La técnica de trabajo es similar a la utilizada en el laboratorio. Los ensayos se inician con una baja dosificación de permanganato para ir aumentando la proporción en días sucesivos. Una vez conocido el caudal de entrada de agua de proceso en el tanque y su concentración inicial en cianuro, se pone en funcionamiento el PLC de control de la lechada de cal para ajustar el pH a las condiciones de trabajo.

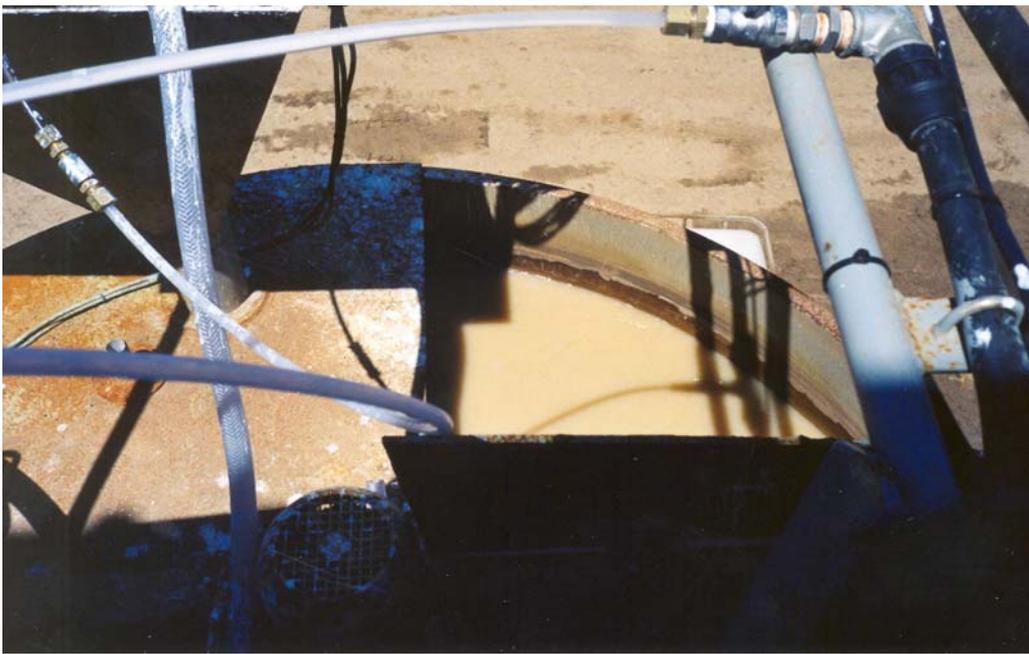


Figura 6.11: Vista superior del tanque mezclador durante el proceso de detoxificación.

El volumen de permanganato requerido se controlaba de manera manual, subiendo o bajando el caudal de la bomba dosificadora dependiendo de los análisis de cianuro que se realizaban cada hora para controlar la calidad del

agua de entrada en el tanque que, como se ve en las tablas, presenta variaciones de cianuro a lo largo de un mismo día que resultan insignificantes. El tiempo de permanencia del agua de proceso en el tanque mezclador para su tratamiento se ha calculado en función del caudal de agua de entrada (aproximadamente 5 l/h), de la capacidad del tanque y de la velocidad de ascensión del agua hasta el rebose, en una hora. Los resultados expuestos en las Tablas 6.IV. y 6.V corresponden a los dos primeros ensayos realizados en la planta piloto.

La puesta en funcionamiento de la planta se realiza a primera hora de la mañana llenando al tanque mezclador y analizando las condiciones iniciales del agua a tratar. La planta piloto se deja funcionando todo el día de manera continua. Las muestras para su análisis, tanto del agua de proceso como a la salida del tanque mezclador, se recogen a intervalos de tiempo de una hora. Las dosificaciones de permanganato para estas primeras experiencias son bajas y la agitación se fijó en 1.500 r.p.m.

La mayor dificultad encontrada, aparte de las propiamente mecánicas, radicó en la dosificación del permanganato, ya que al ser un proceso en continuo en el que las condiciones del agua varían continuamente y al realizar un control manual de la bomba de alimentación, no se lograba obtener un control exacto del reactivo añadido. Por otra parte, cada tabla corresponde a resultados obtenidos en días diferentes, por lo que las condiciones iniciales del agua de proceso a tratar varían de unos ensayos a otros.

Del análisis de los resultados de ambas tablas se deduce que el porcentaje de detoxificación aumenta a medida que lo hace la cantidad de reactivo añadido, alcanzándose valores del 50% al final del día con porcentajes de permanganato a cianuro en peso de 2,5.

## **Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

Tabla 6.IV: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con baja dosificación de permanganato. Ensayo 1.

ADICIONES	ppm CN			KMnO4		KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	% detox	ml/min	kg/h	
1	50			98	0,15	0,6
2	52,58	36	28,0	100	0,15	0,6
3	51,51	36,95	29,73	98	0,15	0,6
4	50,15	38,1	26,0	116	0,17	0,7
5	52,3	34,38	31,44	252	0,38	1,4
6	50,24	35,05	33	236	0,35	1,4
7	50,5	34,36	31,6	235	0,35	1,4
8	51,35	32	36,6	242	0,36	1,4
9	53,55	35	31,84	264	0,40	1,5
10	53	31	42,1	430	0,65	2,5
11	52,35	26	51,5	432	0,65	2,5

Tabla 6.V: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con baja dosificación de permanganato. Ensayo 2

ADICIONES	ppm CN			KMnO4		KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	% detox	ml/min	kg/h	
1	49,61			100	0,15	0,6
2	52,58	36	27,4	100	0,15	0,6
3	51,51	36,95	29,73	98	0,15	0,6
4	47	36,07	30	86	0,13	0,6
5	46,15	34,33	27	112	0,17	0,9
6	50,24	32,05	30,55	236	0,35	1,4
7	50	34,33	31,67	242	0,36	1,7
8	50	31,8	38,3	252	0,38	1,7
9	53	25	46,8	430	0,65	2,5

Tras estos dos primeros ensayos se comenzaron a realizar pruebas con una mayor dosificación de permanganato manteniendo constantes el resto de los parámetros siendo la única variable las condiciones iniciales del agua de proceso. Las Tablas 6.6. y 6.7. ponen de manifiesto que la detoxificación se encuentran en el entorno del 50% para todas las adiciones, si bien la concentración final del cianuro en las aguas es muy superior a la exigida para el envío a cauce público.

Tabla 6.VI: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con valores medios de dosificación de permanganato .Ensayo 3.

ADICIONES	ppm CN			KMnO4		KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	%	ml/min	kg/	
1	51,48			162	0,24	1,9
2	51,51	28,64	44,4	162	0,24	1,9
3	54,85	26,35	48,8	282	0,42	3,1
4	51,51	24,35	52,3	300	0,45	3,5
5	52,05	25,23	54	282	0,42	3,1
6	54,85	26	50	228	0,34	2,7

Tabla 6.VII: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con valores medios de dosificación de permanganato. Ensayo 4.

ADICIONES	ppm CN			KMnO4		KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	% detox	ml/min	kg/h	
1	52,4			220	0,33	2,5
2	52,4	28,6	45,4	220	0,33	2,5
3	51,25	25,3	51,7	228	0,34	2,7
4	51,51	28,64	44,1	228	0,34	2,7
5	52,25	25	51,4	300	0,45	3,4
6	54,85	24,35	53,4	282	0,42	3,1
7	52,25	26,5	51,7	240	0,36	2,8
8	50,1	28,1	46,2	228	0,34	2,7
9	52,04	25,22	49,7	228	0,34	2,7
10	54,85	26	50	228	0,34	2,7

Como se ha señalado en apartados anteriores, tanto por la bibliografía consultada como por los resultados previos obtenidos en el laboratorio, se ha calculado que la dosificación óptima de permanganato para alcanzar los niveles de detoxificación deseados en relación al cianuro inicial en el agua a tratar es de 5 a 1. En la Tabla 6.VIII se presentan los resultados de los ensayos realizados con dosificaciones de permanganato potásico que se encuentran en un intervalo de valores alrededor del óptimo, ya que el control de la dosificación del reactivo no es muy exacto.



Figura 6.12: Vista superior de la planta piloto

En estas condiciones se alcanzan resultados de detoxificación que exceden el 90 % consiguiendo de este modo el objetivo inicial buscado de envío a cauce público del agua una vez tratada. Las trazas de cianuro residual que persisten en el agua, durante el proceso de traslado hasta su destino final, son destruidas por acción del propio aire o de la luz solar.

Tabla 6.VIII. : Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con dosificaciones elevadas. Ensayo 5.

ADICIONES	ppm CN			KMnO4		KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	% detox	ml/min	kg/h	
1	50,7			750	1,13	4,1
2	50,77	20,15	60,2	800	1,20	4,4
3	50	6,66	86,8	800	1,20	4,4
5	50	2,8	94,4	1000	1,50	5,6
6	46	2,4	95,2	1000	1,50	5,8
4	51,61	2,59	94,37	1100	1,65	5,9
7	52,4	2	96,13	1000	1,50	5,1
8	53,115	2,21	95,8	800	1,20	4,1
9	51,2	3,63	93,2	920	1,38	5,2
10	52,4	4,5	91,2	920	1,38	5,1
11	50	2,4	95,4	600	0,90	3,4
12	53,87	26,87	46,3	530	0,80	2,7

Los datos reflejados en las Tablas 6.IX. corresponde al ensayo 6 en el que la relación de permanganato a cianuro en peso es próxima a 6, siendo las condiciones iniciales tanto de caudales como de cianuro regulares. Los resultados finales conseguidos son siempre similares, en contraposición a los del a Tabla 6.VIII. que no mejoraban a pesar del aumento de permanganato. Esto puede ser debido a un excesivo consumo del reactivo provocado por una concentración inicial de tiocianatos elevada que consuma parte del reactivo añadido.

Tabla 6.IX: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato. Ensayo 6.

ADICIONES	ppm CN			KMnO4		KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	%	ml/min	kg/	
1	40,7			750	1,13	5,8
2	40,7	5	87,7	750	1,13	5,8
3	40,6	5,05	87,6	750	1,13	5,8
4	40,6	5,06	87,5	750	1,13	5,8
5	40,6	5,1	87,4	750	1,13	5,8

Al avista de los buenos resultados obtenidos para el cianuro, en los ensayos siguientes se analiza también la evolución que experimenta el cobre. La Tabla 6.X refleja los resultados obtenidos en condiciones similares a las de la tabla anterior obteniéndose para el caso del cobre los resultados esperados con eliminaciones superiores al 95 %.

Tabla 6.X: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato. Ensayo 7.

ADICIONES	ppm CN			Q A.P. m3/	ppm Cu			KMnO 4 kg/h	KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	%		ENT.	SAL	%		
1	40,4			8	60			1,78	5,50
2	38,39	4,065	89.94	8	63,8	3	95	1,78	5,79
3	37,72	3,165	91.75	8	60,7	2,30	96,39	1,78	5,90
4	38,18	2,250	94,03	8	60,2	2,60	95,72	1,78	5,83
5	35,66	2,21	94,21	8	59,3	1,90	96,84	1,78	6,24

Al igual que en los ensayos realizados en el laboratorio, una vez verificada la eficacia oxidativa del permanganato potásico se pasó a realizar una serie de modificaciones en algunos de los parámetros que intervienen en el proceso, con el fin de lograr una posible mejora en el tratamiento.

En la Tabla 6.XI se observan resultados con distintas velocidades de agitación. Aunque se mantienen constantes tanto el caudal del agua de entrada como la dosificación de permanganato potásico, las variaciones en la contaminación inicial del agua de proceso implican cambios en la relación final existente entre el reactivo añadido y el cianuro inicial.

Tabla 6.XI: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con variación en la velocidad de agitación

ADICIONES	Agitación (rpm)	ppm CN			ppm Cu			KMnO 4 kg/h	KMnO4 / CN (peso)
		ENT.	SAL.	%	ENT.	SAL.	%		
1	1500	40,44			63,8			1,78	5,50
2	1500	38,395	4,065	89,95	60,7	2,30	96,39	1,78	5,79
3	1500	37,72	3,165	91,76	59,5	2,26	96,28	1,78	5,90
4	2347	38,20	2,25	94,03	60,2	2,60	95,63	1,78	5,83
5	2347	38,18	2,25	94,11	59,3	1,90	96,84	1,78	5,83
6	2347	35,66	2,21	94,21	60,0	1	98,33	1,78	6,24

A pesar de esta pequeña diferencia en la relación de permanganato a cianuro, es evidente una mejoría en los resultados de los ensayos realizados con una agitación superior. Este hecho, por otra parte esperado, es debido al aumento del oxígeno en solución que provoca una agitación violenta favoreciendo, por tanto, la destrucción del complejo cianurado. Este fenómeno debe de ser evaluado desde un punto de vista económico, dado que un aumento de la agitación supone un posible descenso en la dosificación del reactivo a costa de un mayor coste eléctrico y de mantenimiento mecánico.

Como complemento a los ensayos anteriores, se decidió añadir una válvula en la parte inferior del tanque que permitiese soplar aire a presión a la mezcla. La agitación se fijó en 1500 r.p.m. ya que agitaciones tan elevadas como las alcanzadas en la Tabla 6.4.8. provocaron problemas mecánicos en el agitador de que se disponía.

Los resultados de la Tabla 6.XII son parecidos a los obtenidos con el aumento de la velocidad de agitación. Como en las Tablas anteriores, se mantuvo el control en la evolución del cobre.

Tabla 6..XII: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con aire soplado por la parte inferior del tanque.

ADICION ES	ppm CN			ppm Cu			KMnO 4 kg/h	KMnO4 / CN (peso)
	ENT.	SAL.	%	ENT.	SAL	%		
1	33,47			63,9			1,54	5,75
2	33,47	2,14	93,60	63,9	0,80	98,75	1,54	5,75
3	32,55	2,06	93,84	65,2	1,10	98,28	1,54	5,92
4	34,41	2,02	93,79	62,8	1,00	98,47	1,54	5,59
5	32,37	2,25	93,46	61,5	1,30	97,93	1,54	5,95
6	32,37	2,04	93,70	62,7	1,30	97,89	1,54	5,95

Analizados y evaluados los resultados conseguidos hasta este momento y teniendo presente el único objetivo de conseguir una mayor detoxificación a bajo coste, se programaron nuevos ensayos que mejoraran aún más las

condiciones de aireación y homogeneidad de la solución, para lo cual se incorporó a la instalación un pequeño reactor que permitió subsanar los impedimentos mecánicos surgidos en los ensayos anteriores. La figura 6.6 se muestra un esquema de la nueva instalación.

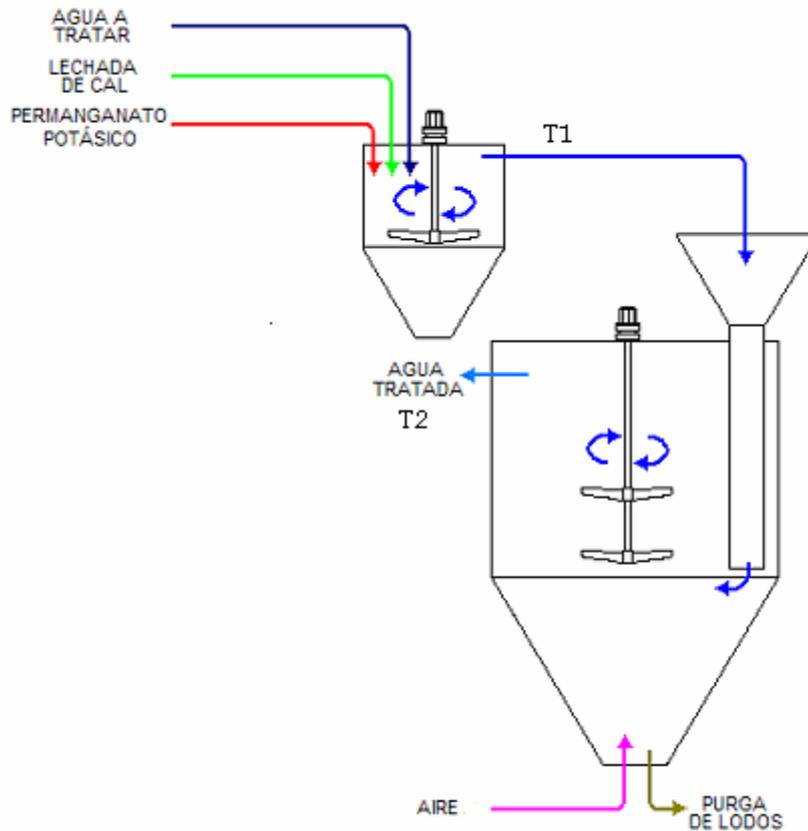


Figura 6.13.- Esquema general de la planta piloto con el nuevo reactor.

En la Tabla 6.XIII se recogen los resultados de las primeras experiencias realizadas con ayuda de dicho reactor de capacidad muy limitada, tan sólo 0,5 m<sup>3</sup>. Para facilidad de la instalación se realizó la descarga de este pequeño reactor en el tanque mezclador grande (T1). Por otra parte, debido a problemas con la dosificación del permanganato, en los resultados recogido sen la Tabla 6.13 se estuvo sobrepasando el caudal de dicho reactivo llegando a 210 mg/l.

A pesar de haber detectado este error, se siguió con el ensayo para conseguir el mayor número de datos posibles en cualquier condición.

Tabla 6..XIII: Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato y agitador intermedio.

ENT.	ppm CN wad		ENT.	ppm Cu		KMnO4 mg/h	KMnO4 / CN
	SAL.(T1)	SAL.(T2)		SAL.(T1)	SAL.(T2)		
15	1,762	6,91	24,1	0,01	4,2	105	14
15	1,47	5,29	24,1	0,01	2,4	105	14
15	1,47	5,29	24,1	0,01	1,2	105	14

T1 – es la salida del reactor pequeño antes de que entre en el tanque grande.

T2– es el rebosadero del tanque grande.



Figura 6..14.- Vista de la planta piloto con reactor preparado.

Las concentraciones de cianuro y de cobre en el rebosadero del tanque mezclador (T2) resultan mucho más elevados que los obtenidos para la salida T1. Esto es debido a que el tiempo de duración del ensayo no ha permitido que empiece a rebosar el agua tratada en el reactor, por lo que los análisis

registrados corresponden a un agua que permanece en el tanque desde el día anterior.

Para intentar subsanar este problema se dejó el tanque agitando toda la noche a 1200 r.p.m. y se recogieron muestras en el rebosadero después de 12 horas de permanencia en el tanque, siendo el contenido en cianuro de 4,3 ppm. De este hecho se puede deducir la importancia que elevadas concentraciones de tiocianatos tiene en aguas ya tratadas, provocando que el exceso de permanganato potásico añadido los degrade generando nuevos cianuros, si bien a niveles elevados de detoxificación, dichas regeneraciones no presentan importancia.

Tabla 6..XIV : Resultados del tratamiento del A.P. con permanganato potásico en la planta piloto con alta dosificación de permanganato y agitador intermedio

ppm CN wad			ppm Cu			KMnO4 g/h	KMnO4 / CN
ENT.	SAL.(T1)	SAL.(T2)	ENT.	SAL.(T1)	SAL.(T2)		
21,26	4,68	6,91	36,5	3	5,3	58,5	5,5
21,26	4,27	6,30	36,5	3,5	5	58,5	5,5
21,26	5,19	6,10	36,5	3	5	58,5	5,5

T1 – es la salida del tanque del reactor pequeño antes de que entre en el tanque grande.

T2– es el rebosadero del tanque grande.

En el ensayo reflejado en la Tabla 6.XIV el agua de entrada tiene una mayor concentración de cianuro. La dosificación de permanganato es de 38,97 ml/ minuto para conseguir una relación de 5,5 a 1. Se pone a funcionar el reactor a primera hora de la mañana y se tiene todo el día trabajando.

Para evitar el problema suscitado en el ensayo anterior en el que debido al poco caudal que el reactor es capaz de tratar en comparación con el tanque receptor no se pudo llegar a obtener muestras fiables, una vez estabilizado el reactor se recogió muestra que se puso a agitar en los reactores del laboratorio

para simular la situación real durante 2 horas. Los análisis del rebosadero T1 habían arrojado una concentración de 4,68 ppm de CN. Tras las 2 horas de agitación se obtuvo 3,62 ppm de CN. Una hora más tarde se recogió una nueva muestra y el análisis arrojó una concentración en cianuro de 3,49 ppm.

Por tanto se observa cómo el efecto del reactor es muy importante para el resultado final, alcanzándose niveles de detoxificación muy elevados. Alcanzar durante el proceso unas condiciones de aireación fuertes es muy importante ya que de este modo se consigue alcanzar un mayor contenido en oxígeno en la solución y favorecer por tanto la oxidación del complejo cianurado. Resumiendo, se puede concluir que son necesarios tanques reactores antes que mezcladores.

Al igual que se había realizado en el laboratorio, se propuso la instalación de un depósito de sulfato de cobre líquido como se aprecia en la Figura 6.15 en la parte superior del tanque con objeto de llegar a realizar ensayos de catalización. Pero los resultados obtenidos en el laboratorio en los que se pone de manifiesto que existe suficiente cobre en solución sin necesidad de añadir una cantidad adicional par catalizar la reacción de oxidación y que dicha adición no mejoraría por tanto ni los resultados finales de detoxificación ni el tiempo de reacción, hicieron que se desistiese finalmente de este proyecto.



Figura 6.15.- Tanque de sulfato de cobre

## 6.5. CONCLUSIONES Y PROPUESTA DE UNA POSIBLE INSTALACIÓN

Los métodos actualmente existentes de detoxificación presentan una serie de inconvenientes (principalmente económicos) que hace que permanezca abierta la vía hacia una nueva investigación.

Los estudios realizados en el presente trabajo han estado enfocados hacia la búsqueda de un método alternativo para la eliminación del complejo cianurado de cobre presente en el agua de mina. Dichos estudios han permitido llegar a una serie de conclusiones a la luz de los resultados obtenidos. Así, se puede concluir que la eliminación de cianuro de cobre presente en las aguas de mina mediante la oxidación con permanganato potásico resulta ser un método económico y eficaz, ya que permite alcanzar niveles muy elevados de eliminación de dicho contaminante.

En los ensayos realizados en laboratorio se pone de manifiesto la efectividad del permanganato potásico como oxidante del complejo cianurado tanto para tasas bajas de contaminación como para niveles altos de concentración en cianuro de cobre. Se ha encontrado que a partir de relaciones de detoxificación en peso de permanganato a cianuro de 5 a 1, se alcanzan reducciones del 95%, lo que permite obtener un agua apta bien para recircular a planta o bien para envío a cauce público tras una dilución que permita el descenso del pH.

Como seguridad durante el proceso y para evitar la formación de subproductos tóxicos no deseados, se ha demostrado que el proceso debe de realizarse a valores de pH fuertemente básicos, del orden de 12, consiguiendo esta alcalinidad mediante el empleo de lechada de cal, que favorecerá, además, la coagulación del precipitado formado.

Tanto en los ensayos realizados en laboratorio como en la bibliografía consultada se observa que la reacción de oxidación del complejo cianurado es muy rápida, siendo necesarios entre 15-20 minutos para alcanzar la oxidación total. Dicha reacción puede ser catalizada mediante la presencia de pequeñas concentraciones de cobre en solución, si bien en las aguas estudiadas en este trabajo dicho efecto no se aprecia ya que existe suficiente cobre en solución.

Los análisis realizados al agua una vez tratada no arrojan valores de manganeso en solución aunque si presentan trazas tanto de cobre como de cianuro. Dichas concentraciones residuales son debidas a reacciones secundarias que tienen lugar, siendo la más importante la debida a la desestabilización que sufren los sulfocianuros presentes en la solución por reacción con el permanganato potásico, provocando la generación de nuevos iones cianuro. Para el caso concreto del cobre, hay que tener en cuenta que puede aparecer además de en pequeñas redisoluciones debidas a la gran avidéz del cianuro por el metal, como cobre coloidal. De todos modos, estos pequeños restos de contaminación no resultan peligrosos ni de cara a una

recirculación del agua a planta ni en el caso de que el agua sea enviada a una balsa de contención como paso previo a su envío a cauce público, dado que durante el trayecto la luz ultravioleta y la propia aireación de la muestra ayudan a la destrucción del cianuro residual.

Una vez demostrado la efectividad del proceso en el laboratorio y tras el diseño de una planta piloto se demostró su viabilidad en continuo. Aplicando los resultados obtenidos en laboratorio a la nueva instalación se demostró que era viable un control automático de la dosificación de reactivos manteniendo un análisis en continuo de los parámetros críticos para el proceso, es decir, de la concentración inicial y final de cianuro en solución y del pH. De este modo se pueden mantener las condiciones del proceso de oxidación dentro de un intervalo de valores óptimo para que tenga lugar.

Tras todos los ensayos realizados, se demostró que uno de los parámetros mecánicos y de diseño de mayor importancia para el buen funcionamiento del proceso radicaba en el empleo de una buena agitación inicial que permitiese una homogeneización rápida de la mezcla y favoreciese la incorporación de más oxígeno a la solución.

#### **6.5.1.- Propuesta de una posible instalación**

Con los resultados obtenidos se plantea a continuación, una posible instalación en la que el agua, una vez en la cámara donde se le añaden todos los reactivos y que está provista de un fuerte agitador, pasa a un decantador laminar donde incluso se podría administrar un floculante para favorecer la formación y depósito del precipitado, optimizando el resultado final.(Anejo 3)

El agua tratada que se obtendría del decantador podría ser reenviada a planta, manteniendo el compromiso de descarga cero de las plantas de tratamiento actuales. En otro caso, el agua iría a una balsa de decantación para la

eliminación de las trazas de cianuro anteriormente comentadas y se diluiría en agua limpia para lograr el descenso de su pH hasta valores neutros.

En cuanto al depósito de precipitado formado en el decantador laminar, una vez pasado por un filtro prensa y obtenida una torta, se recuperaría el cobre por dilución en una solución ligera de nítrico y su posterior cementación sobre chatarra. Dicho cobre podría ser vendido para costear los reactivos necesarios para el proceso de detoxificación una vez sufragados los costes generados para su extracción. Por otra parte el dióxido de manganeso restante, es un depósito inocuo que podría ser almacenado o bien utilizado para la obtención de manganeso electrolítico.



## **CAPÍTULO 7.- BIBLIOGRAFÍA.**

1. Adamson, R.J., "The Chemistry of the Extraction of Gold from its Ores", Gold Metallurgy in South Africa, Cape and Transvaal Printers, Ltd., Cape Town, South Africa 1972.
2. Álvarez, R., Ordóñez, A. & Loredó, J. 2004. Passive systems for the abatement of cyanides in gold mining effluents. Proceedings of the 1st International Conference "Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology". Hania, Creta, Grecia.
3. Álvarez Tomás, "Las médulas, el Dorado de hace 2000 años", 10/03/2003-guiarte.com
4. American Cyanamid Co., "Chemistry of Cyanidation", Stamford, Connecticut 1963.
5. American Water Works Association (AWWA), "Water Quality and Treatment", Fourth Edition, McGraw-Hill, New York, 1990.
6. Aramburu y Zuloaga, F. (1899) Monografía de Asturias. Biblioteca Histórica Asturiana. Silverio Cañada. Ed., Gijón. 330 pp.
7. Baxendale, J.H. and Westcott D.T; Kinetics and equilibria in copper (II)-cyanide solutions. *J. Chem. Soc.* (1959), pp. 2347-2351.
8. Blumenroth, P.; Bosecker, K.; Michnea, A.; Varna, A. and Sasaran, N. 1999. Development of a bioremediation process for mining wastewater" In Amils, R. and Ballester, A. Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21<sup>st</sup> Century. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands.



9. BONAN, A. ; TEIXEIRA, L. A. C. ; KOHLER, H. M. . Kinetics Of The Oxidation Of Free And Copper Cyanides In Aqueous Solutions With Hydrogen Peroxide. In: J. P. Hager. (Org.). Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes. 1 ed. Warrendale, Pennsylvania, USA: The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, v. 1, p. 357-368.
10. Botz, M.M. & Mudder, T.I. 2000. Modelling of natural cyanide attenuation in tailings impoundments. Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 17, No 4. 228-233.
11. Botz, M.M., 2001. Overview of Cyanide Treatment Methods. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, p. 28-30.
12. Broderius, S.J. 1970. Determination of Molecular Hydrocyanic Acid in Water and Studies of the Chemistry and Toxicity to Fish of the Nickel-cyanide complex. M.S. Thesis. Oregon State University, Corvallis. 93 p.
13. Carlos Luque Cabal, M. Gutiérrez Claverol: " La riqueza mineral de los picos de Europa": Peña Santa- ISBN: 1885-916,Nº 2, 2005, pp 31-33.
14. Carus Chemical Company (CAIROX) " Treatment of Cyanide Wastes with Cairox Potassium Permanganate"
15. Cerón, J.C. et al, Contaminación y Tratamiento de aguas. Máster universitario de Ingeniería Ambiental Segunda edición, 2005. Universidad de Huelva
16. CHENG S. C.; GATTRELL M.; GUENA T.; MACDOUGALL B.; The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions *Electrochimica acta* (Electrochim. acta) **ISSN** 0013-4686 **CODEN** ELCAAV 2002, vol. 47, nº20, pp. 3245-3256 Elsevier, Oxford, ROYAUME-UNI (1959)



## **Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

17. Commission of the European Communities. Brussels, 2-6-2003, COM (2003) 319 final 2003/0107(COD)
18. Corretge, G., luque, C. y Suárez, o. (1970). Los stocks de la zona de Salas-Belmonte (Asturias). Bol. Geol. Y Min. 81: 265-286.
19. Cotton F.A., Wilkinson G., eds. (1972) " Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text . #rd d. New York: Interscience publishers,pp.367-402.
20. "Cyanide: Social, Industrial, and Economic Aspects" ISBN: 0-87339-479-8, 2001 TMS Annual Meeting, February 11-15, 2001
21. Degüssa Corp. "Detoxificación of Cyanide with Hydrogen Peroxide". Germany. 1990.
22. Estudio del cinturón de Rìo Narcea: Mineralización de oro-cobre en el Valle Boinás y Carlés ( Asturias)- Todogeología.
23. Fernando Hevia Cangas, "Tratamientos de Residuos de Cianuración", Mining Journal Books Limited (1996)
24. Fernando, K; Tran, T, Laing, S. and Kim, M.J; The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings part 1--process development of selective base metal elution *Minerals Engineering*, Vol.15, no.12, 2002
25. FUDESA - Fundación para el desarrollo de la Esterilización en la Argentina (1913)
26. Fuertes Acevedo, M. (1884). Mineralogía asturiana. Catálogo descriptivo de las sustancias así metálicas como lapideas de la provincia de Asturias. Impr. Del Hospicio Provincial, 224 p.



**Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

27. Garvey T., "Lessons from Baia Mare for FDI" OECD Global Forum on International Investment, February, 2002,
28. Gmelin Handbuch, 1965. Cu [B] 60. Verlag Chemie, Frankfurt, Germany, p. 1447
29. Gutiérrez Claverol, M. y Luque Cabal, C. (1993) : Recursos del subsuelo de Asturias. Serv. De Publicaciones, Univ. Oviedo, 392 pp. (2ª edición 1994).
30. Gutiérrez Claverol, M., Martínez García, E., Luque, C., Suárez, V. y Ruiz, F. (1991). Gold deposits, late hercynian tectonics and magmatism in the northeastern Iberian Massif (NW Spain). Chronique de la Recherche Minière, 505: 3-13.
31. Gutiérrez Claverol, M., Luque, C. y Suárez, V. (1987). El Lineamiento tectónico Nazaré (W de Portugal) – Luarca (NW de España) y su implicación metalogenética (Macizo Hespérico). En: Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico. Libro homenaje a L.C. García de Figuerola. Ed. Rueda, 447-455, Madrid.
32. H. Urmani, T.W. Ahmed and S.Z. Ahmed Pak. "J. Sci. Ind. Res". 34 (1991), p. 26.
33. Habashi, F. , "One Hundred Years of Cyanidation" C.I.M. Bulletin, 80 : 108-114, (1987)
34. Heltz, G.R., Zepp, R.G. and Crosby, D.G Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, LA, 1994.
35. I.Y. Andreevo, I.L. Minko and I. Yu Kaka Kevich Zh. Prakt. Khim 64 (1991), p. 1276
36. Internacional Council on Mining and Minerals (ICMM), "El manejo del cianuro en la extracción del oro", 2005



37. Jianming Lu, D. B. Dreisinger and W. C. Cooper Thermodynamics of the aqueous copper–cyanide system *Hydrometallurgy* Volume 66, Issues 1-3 , October 2002, Pages 23-36
38. Logsdon M.J., Hagelstein K. & Mudder, T.I. 1999. *The Management of Cyanide in Gold Extraction*. Ottawa, Ontario (Canadá), 38 p.
39. Lu, J.; Dreisinger, D.B. and Cooper W.C. “ Thermodinamics of the aqueous copper-cyanide system” *Hydrometallurgy*, 66 (2002) 23-26.
40. Lukey, G. C ,van Deventer J. S. J, Huntington S. T, Chowdhury R. and Shallcross D. C. Raman study on the speciation of copper cyanide complexes in highly saline solutions *Hydrometallurgy* Volume 53, Issue 3 , September-October 1999, Pages 233-244
41. Luiz A. Teixeira “Uses of Hydrogen Peroxide and Caro’s Acid in copper ore processing and extraction”... *Environmental Improvements in mineral processing and Extractive Metallurgy*, Volume II, Santiago- Chile, May 9-13, 2000.
42. Luiz A. Teixeira “Treatment of Mining Effluents with Hydrogen Peroxide and Caro’s Acid” *Environment and Innovation in Mining and Mineral Technology*, Universidad de Concepción- Chile, 1998.
43. Lukey G.C et al. "The speciation of gold and copper cyanide complexes on ion-exchange resins containing different functional groups" *Reactive & Functional Polymers* 44 (2000) 121-143.
44. *Manuales de EPA (Unites States Environmental Pollution Agency)*



**Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

45. Mackie A.D. Cyanide leaching, interrupted. In: Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. New Orleans, 2001. p.51-60
46. Mangalardi T., Paolini A.E. and Pellorca, F. "Russ. Chim." 42 (1990), p. 2570.
47. Marsden, J. & House, I. 1993. The chemistry of gold extraction. Ed. Ellis Horwood.
48. Martín Izard, A., Paniagua, A. y Arias, D. (1995). Yacimientos Minerales: Modelos de Formación. En Geología de Asturias. Ediciones Trea. Gijón. 139-152.
49. Martins, G. P. Oxidation of cyanide in an electrochemical porous-electrode flow-reactor. In: Cyanide Social, Industrial and Economic Aspects. In: YOUNG, C. (ed.) TMS, 2001. p.386-401.
50. Mathur, S.K. Khare and D.C. Rupainwar J. Indian Pollut. Control 5 (1989), p. 52
51. McNulty, T., "A Metallurgical History of Gold". American Mining Contress, 20 de Septiembre 1989, San Francisco, California, EE.UU.
52. Meléndez Hevia, 2004. Geología de España. Editorial Rueda S.L.(Madrid).
53. Mesa, M., Calvo, M. y Viñals, J. (2002). El Valle-Boinás. Un proyecto moderno con minerales de excepción. Bocamina, 98: 40-85.
54. Miller, G.C. and Pritsos, C.A., "Unresolved Problems With The Use Of Cyanide In Open Pit Precious Metal Mining in Proceedings of Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects", The Minerals, Metals & Materials Society Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, February 12-15, 2001.



## ***Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina***

55. Mudder, T.I. and Smith, A., "An Environmental Perspective on Cyanide in The Cyanide Monograph", Edited by T. Mudder, Mining Journal Books Limited, London, 1998
56. Mudder, T., 1999. Making sense of cyanides. In: The Cyanide Monograph, Mining Journal Books Limited, London, p. 1-11.
57. Mudder, T.I et al., 1998. Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters: Design, Startup, and Operation of a Full Scale Facility. In: The Cyanide Monograph, Mining Journal Books Limited, London, p. 329-353.
58. Mudder, T.I. & Whitlock, J.L. 1983. Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters. Proceedings of the 38th Industrial Wastewater Conference. Purdue University, Lafayette, Indiana.
59. Mudder, T.I., Miller, S. Cox, A. McWharter, D. & Russell, L. 1995. Lab evaluation of an alternative heapleach pad closure method. Mining Engineering, Vol. 47, No. 11, 1007-1014.
60. Nava, F., Soto H and Jara, J. Oxidation-Precipitation Method to Treat Cyanide Effluents, In: J.B. Hiskey and G.W. Warren (Eds.), Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Innovation, Proc. Milton E. Wadsworth International Symp., SME, Littleton, CO, 1993, pp. 1199-1212.
61. Norman Hedley and Howard Tabachnick, " Chemistry of Cyanidation", American Cyanamid Company, Number 23, (1968)
62. N.V. Deorkar, L.L. Tavlarides, Met. Mater. Waste Reduct. Recov. Remov. Process Symp. (1994)
63. Parga, J.R.; S. S.; Carrillo-Pedroza, F.R. V "Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and Titania solution". Caranza 2400, Department of Metallurgy and Materials Science, Institute Technology of Saltillo, Coahuila, Mex. Waste Management ( Amsterdam, Netherlands) (2003), 23(2), 183-191.



64. Paillette, A. (1853): "Investigaciones sobre historia y condiciones de yacimientos de las minas del Norte de España" en Revista Minera IV, pp.450 y ss.
65. Perea, A. y Sánchez-Palencia, F.J. (1995):" Arqueología del oro astur ". Oviedo
66. Real Decreto 374/2001, de 6 de abril Guía técnica para la evaluación y prevención de los riesgos presentes en lugares de trabajo relacionados con agentes químicos..BOE nº 104, de 1 de mayo, Ministerio de Trabajo y asuntos sociales.
67. Sánchez-Palencia, F.J. y Suárez, V. (1985): La minería antigua del oro en Asturias, en El Libro de la Mina , pp.221-241.Vitoria.
68. Sánchez-Palencia, F.J. y Orejas, A. (1991): Fotointerpretación y prospección arqueológica: ocupación y explotación del territorio. Arqueología , pp. 1-22. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
69. Sánchez-Palencia, F.J., Orejas, A. y Fernández-Posse, M.D. (1994): La mano de obra en la minería romana del Noroeste peninsular. Actas del Iº Congreso de Arqueología Peninsular. Trabalhos de Antropologia e Etnologia Vol. 34 (3-4), pp.243-255. Oporto.
70. Sánchez-Palencia, F.J. (1995): Arqueominería del oro: el noroeste peninsular, Arqueología e Historia de la minería y metalurgia , pp.87-106. Madrid.
71. Sánchez-Palencia, F.J., Orejas, A., Fernández-Posse, M.D. y Manzano, J. (1996): La zona arqueológica de Las Médulas (León) . León.



72. Santos Yanguas, N. (1992): La romanización de Asturias . Oviedo.
73. Sanford, R. P., Martins, G. P. Oxidation of cyanide in an electrochemical porous-electrode flow-reactor In: Cyanide Social, Industrial and Economic Aspects. In: YOUNG, C. (ed.), TMS, 2001. P.386-401.
74. Shulz, G. (1858): Descripción geológica de la provincia de Oviedo . Oviedo, 1989
75. Sharpe A.G. , The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals. , Academic Press, London (1976).
76. Simovic, L; Snodgrass, W.J.; Murphy, K.L and Schmidt J.W. “ Development of a model to describe the natural degradation of cyanide in gold mill effluents“ Conference on Cyanide and the Environment, Tucson, Arizona, December 1984,
77. Smith, A., Mudder, T. The chemistry and treatment of cyanidation wastes. Chapters 1, 2, 5 and 6. London, England: Mining Journal Books Limited, 1991.
78. Terente, L., Luque, C. y Gutiérrez Claverol, M. (2007). Los registros mineros para sustancias metálicas en Asturias. Trabajos de Geología. (in litt.)
79. ToxFAQS TM para el cobre. ATSDR (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades). Septiembre 2004
80. Tran, T., Lee, K., Fernando, K., Rayner, S., Use of Iron Exchange Resin for Cyanide Management During the Processing of Copper-Gold Ores, Proceedings of MINPREX 2000, 207-215 (*Published by AusIMM, Victoria*).



**Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**

81. United States Environmental Protection Agency Office of Water Washington, "Storm Water Technology Fact Sheet Sand Filters" D.C EPA 832-F-99-007 September 1999
82. United States Environmental Protection Agency Office of Water Washington, "Decentralized Systems Technology Fact Sheet Types of Filters", EPA 832-F-00-034 September 2000
83. University of Melbourne, School of Chemistry, " Working with Cyanide: The treatment of Cyanide Poisoning and Disposal of Cyanide Residues" Department of Chemical Engineering Safe Work Procedure.
84. Vella, P., " Aplicaciones del Permanganato Potásico en el Tratamiento de las aguas residuales" Presentado en el Sexto Simposio Internacional sobre Oxidación Química: Tecnología para los Noventa. Seminario sobre Principios y Prácticas. Nashville, Tennessee, Abril 1996.
85. Venkatadri, R. and Peters, R.W. Chemical Oxidation Technologies; Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide- Assisted Photocatalysis, Haz. Waste Haz. Mat., 10 (1993) 107-149
86. W. Hoeker and D. Muir (1987) "Degradation of Cyanide", Adelaide Conference, May. Pages 29 to 36.
87. Young, C.A. & Jordan, T.S. 2000. Cyanide remediation; current and past technologies. Proceedings of the 10th annual Conference on Hazardous Waste Research, 104-129.
88. Young, C.A., Cashin, S.P. & Diebold, F.E. 1995a. Photolysis for cyanide and nitrate remediation of water. In: M. Misra (Ed), Separation processes: heavy metals, ion and minerals, TMS, Warrendale (Pennsylvania), 61-80.



***Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina***

89. Young, C.A., Cashin, S.P. & Jordan, T.S. 1995b. Remediation technologies for the separation and destruction of aqueous cyanide species. Preprint N° 96-149, SME, Littleton, CO.