

**UNIVERSIDAD NACIONAL JOSE FAUSTINO SANCHEZ CARRION FACULTAD  
DE INGENIERIA QUIMICA Y METALURGICA ESCUELA DE INGENIERIA  
METALURGICA**



**TESIS**

**PARA OPTAR EL TITULO DE INGENIERO METALURGICO**

**TITULO**

**“APLICACIÓN DE TECNOLOGÍA MAMCI PARA EL TRATAMIENTO DE  
PASIVOS AMBIENTALES EN RELAVES DE CIANURACIÓN DE MINERALES  
DE ORO Y PLATA EN LA ZONA EL CARAQUEÑO PROVINCIA DE BARRANCA  
REGIÓN LIMA 2019”**

**TESISTAS**

**ELVIS JOEL SUAREZ RIVERA MARCO ANTONIO LAZO BUSTAMANTE**

**ASESOR**

**Dr. MAXIMO CISNEROS TEJEIRA  
C.I.P. N° 46832**

**HUACHO - 2019**

**“APLICACIÓN DE TECNOLOGÍA MAMCI PARA EL TRATAMIENTO DE  
PASIVOS AMBIENTALES EN RELAVES DE CIANURACIÓN DE MINERALES  
DE ORO Y PLATA EN LA ZONA EL CARAQUEÑO PROVINCIA DE  
BARRANCA REGIÓN LIMA 2019”**

---

**DR. MAXIMO SALCEDO MEZA  
PRESIDENTE**

---

**Mo. EDUARDO GUERRA LAZO  
SECRETARIO**

---

**Mo. JAIME IMAN MENDOZA  
VOCAL**

---

**Dr. MAXIMO CISNEROS TEJEIRA  
ASESOR**

## DEDICATORIA

A mis Padres: **Félix Lazo y Zoila Bustamante** por su apoyo incondicional, a mis hermanos Félix y Carlos por darme apoyo moral y emocional, así mismo a mi hija Mya que fue mi motivación más grande para la conclusión de este proyecto de tesis y a mi querida esposa Ana Miranda por comprenderme y darme la fuerza de ser mejor cada día, al Dr. Máximo Cisneros por sus sabios consejos de vida y académicos.

A mis padres: **Santos Suarez Fernández y Benita Rivera Leño** por su apoyo incondicional y moral, a mis hermanos Vilma, Wilmer, José, Yuliza, Roger y Angie por haberme motivado a seguir adelante y cumplir mi propósito de profesionalizarme y a los docentes de planta de la escuela de Ingeniería Metalúrgica.

**AGRADECIMIENTO:**

A Dios por habernos permitido seguir adelante en nuestra carrera profesional y lograr la culminación de este proyecto, agradecer al Dr. Máximo Cisneros Tejeira por su asesoramiento y atención en el desarrollo de la presente tesis y a nuestras familias que con su amor y paciencia nos dieron una educación superior.

- Elvis Joel Suarez Rivera
- Marco Antonio Lazo Bustamante

## INDICE

DEDICATORIA .....	iii
AGRADECIMIENTO .....	iv
INDICE .....	v
INDICE DE TABLAS .....	vii
INDICE DE FIGURA .....	viii
RESUMEN .....	x
ABSTRACT .....	xii
INTRODUCCIÓN .....	xiv
<b>CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>1</b>
1.1. Descripción y realidad de la problemática .....	1
1.2. Formulación del problema .....	2
1.3. Objetivos de la investigación. ....	4
1.4. Justificación de la investigación. ....	4
1.4.1. Justificación Técnica .....	5
1.4.2. Justificación Ambiental .....	5
1.4.3. Justificación económica .....	5
1.6. Viabilidad del estudio .....	6
<b>CAPITULO II: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>7</b>
2.1. Antecedentes de la Investigación .....	7
2.2. Bases teóricas .....	41
2.3. Definiciones conceptuales .....	46
2.4. Formulación de la Hipótesis .....	46
<b>CAPITULO III: METODOLOGÍA .....</b>	<b>47</b>

3.1. Diseño metodológico .....	47
3.2. Población y muestra.....	49
3.3. Operacionalización de variables e indicadores .....	49
3.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos.....	50
CAPITULO IV: RESULTADOS .....	55
Presentación de los resultados .....	55
CAPITULO V: DISCUSIÓN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	59
5.1. Discusión.....	59
5.2. Conclusiones .....	64
5.3. Recomendaciones .....	65
CAPITULO VI: FUENTES DE INFORMACIÓN .....	66
6.1. Fuentes Bibliográficas .....	66
ANEXOS .....	71

**INDICE DE TABLAS**

Tabla 1	Tratamientos experimentales de degradación del cianuro.	68
Tabla 2	Características químicas del efluente minero.	71
Tabla 3	Degradación experimental del cianuro	72
Tabla 4	Degradación teórica y experimental del cianuro	73

**INDICE DE FIGURA**

Figura 1	Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso Inco	45
Figura 2	Mecanismos naturales de degradación del cianuro	58
Figura 3	Acondicionamiento de consorcio de microorganismos extraídos del lodo activado a incubados a las temperaturas de 30 ° C	70

**ÍNDICE DE FOTOS DE ANEXO**

Foto 1	Pasivos ambientales mineros de la zona el Caraqueño relaves de cianuración de minerales de oro	Barranca.	87
Foto 2	Muestreo de los Pasivos Ambientales para el Tratamiento		87
Foto 3	Acondicionamiento de los pasivos y materia orgánica consorcio microorganismos aislados de lodos activados y campos		88
Foto 4	Regulación de contenido de agua del sustrato		88
Foto 5	Sales para el sustrato		89
Foto 6	Sustrato finalizado para a la utilización con plantas de molle y tara		89
Foto 7	Crecimiento de plantas molle y tara en relaves tratados de pasivos mineros		90

## RESUMEN.

Durante el proceso de extracción de oro a partir de los minerales portadores se utiliza cianuro de sodio en lixiviación, generando residuos sólidos y líquidos con elevadas concentraciones de cianuro y/o compuestos de cianuro; y en muchos casos estos, están abandonados sin que exista un responsable en la mitigación, comportándose como pasivos mineros ambientales no inventariados; la finalidad de la investigación fue aplicar y desarrollar la metodología del proceso “MAMCI” para degradar e eliminar el cianuro y los compuestos de cianuro de los desechos sólidos de la minera aurífera y de los pasivos mineros de la zona el caraqueño de la provincia de Barranca, utilizando acondicionadores en el residuo sólido del pasivo minero ambiental con materiales orgánicos como compost, lodo activado y bosta de ganado vacuno y algunos micronutrientes, se seleccionó e incrementó la población de microorganismos que degradan el cianuro existentes en los lodos activados y compost empleando acondicionadores del sustrato. No se encontró diferencias significativas en la degradación del cianuro de los microorganismos aislados del compost y del lodo activado y del pH en los diferentes tratamientos, la degradación experimental del cianuro muestra un comportamiento gaussiano para procesos cerrados, con esta tecnología del tratamiento racional del cianuro de los efluentes líquidos de la minería aurífera desarrollado demuestra que se puede eliminar grandes cantidades de cianuro de una manera eficiente y completamente seguro sin afectar el ecosistema, se puede procesar y aplicar la metodología “Mamci” en el mismo lugar donde se encuentran los pasivos mineros ambientales y actuales, evaluando en primer orden la concentración del cianuro y de algunos metales pesados encontrados en los pasivos de la zona el caraqueño, para que en este pasivo minero tratado pueda albergar vida como son plantas que existen en la zona de influencia a la mina y otros como fue el caso de las plantas que utilizamos en nuestro proceso de investigación, plantas como molle y tara.

**PALABRAS CLAVES:** *Tratamiento racional, biotecnología, biodegradación del cianuro, efluentes, lixiviación. Pasivos mineros ambientales, micronutrientes, relaves de cianuración.*

## ABSTRACT

During the gold extraction process, sodium cyanide is used, generating solid and liquid wastes with high concentrations of cyanide and / or cyanide compounds; and in many cases these are abandoned without a responsible for mitigation, behaving as non-inventoried environmental mining liabilities; The purpose of the research was to apply and develop the methodology of the "MAMCI" process to degrade and eliminate cyanide and cyanide compounds from solid waste from the gold mining and from the mining liabilities of the Caracas area of the province of Barranquilla , using conditioners in the solid residue of environmental mining liabilities with organic materials such as compost, activated sludge and cattle dung and some micronutrients, the population of microorganisms that degrade cyanide in activated sludge and compost was selected and increased using conditioners of the substratum. No significant differences were found in the cyanide degradation of the microorganisms isolated from the compost and the activated sludge and the pH in the different treatments, the experimental degradation of the cyanide shows a Gaussian behavior for closed processes, with this technology of the rational treatment of cyanide of The liquid effluents from developed gold mining demonstrate that large amounts of cyanide can be removed in an efficient and completely safe way without affecting the ecosystem, "Mamci" methodology can be processed and applied in the same place where current and current mining liabilities are located , evaluating in the first order the concentration of cyanide and some heavy metals found in the liabilities of the Caracas area, so that in this treated mining passive it can house life as are plants that exist the zone of influence to the mine and others as it was the case of the plants we use in our pro Research cease, plants like molle and tara.

**KEY WORDS:** Rational treatment, biotechnology, cyanide biodegradation, effluents, leaching. Environmental mining liabilities, micronutrients, cyanide tailings.

## INTRODUCCIÓN.

En el Perú existen zonas con recursos minerales auríferos, y áreas con pasivos mineros ambientales (relaves de cianuración abandonados no inventariados) donde se han realizado procesos de extracción de oro a partir de minerales portadores, utilizando el cianuro de sodio como principal reactivo químico para la disolución del oro, este proceso denominado lixiviación lo realizan empresas mineras formales, mineros artesanales y mineros informales e ilegales, dejando dos tipos de pasivos o desechos de sus procesos, el líquido y el sólido (relaves) con alto contenido de cianuro y/o compuestos de cianuro; muchas veces abandonados y son fuente de contaminación ambiental por la utilización de este compuesto. Su alta toxicidad y su efecto inhibitorio en la respiración celular son conocidos desde la segunda década del siglo XX y están relacionados a su especiación fisicoquímica. La especie más tóxica es la forma HCN,  $\text{CN}^-$  mientras que los complejos con metales ( $\text{Fe}(\text{CN})_6$ )<sup>3-</sup>, ( $\text{Fe}(\text{CN})_6$ )<sup>4-</sup> son relativamente menos tóxicos. La degradación natural del cianuro o por procesos químicos se emplea actualmente para detoxificar desechos y/o efluentes contaminados, siendo la primera forma la de mayor interés para la industria por los altos costos que genera la utilización de productos químicos. Muchos estudios enfocados a la atenuación natural del CN, han concluido que la concentración de este compuesto disminuye con el tiempo debido a fenómenos de volatilización, precipitación, complicación, adsorción y biodegradación mediada por microorganismos nativos para resistir y crecer en cianuro tomándolo como fuente de nitrógeno.

En el Perú, desde la RM N° 011-96-EM/VMM, se ha normado los niveles máximos permisibles para efluentes líquidos de las operaciones minero metalúrgicos. En dicho dispositivo legal, se consideran efluentes minero metalúrgicos a los flujos descargados

al ambiente y que provienen de la actividad minera y así cumplir con las especificaciones para la categoría 4, calidad ambiental del agua según el Decreto supremo 002-2008.MINAM para el cianuro libre que es de 0,02 mg/l para la conservación del ambiente acuático (lagunas, lagos, ríos y ecosistemas marinos), por eso la rehabilitación ambiental de las zonas afectadas por la minería aurífera, resulta una tarea urgente para la gestión ambiental de las empresas privadas y el Estado. La degradación y/o destrucción del cianuro de los efluentes líquidos contaminados, permite proteger el medio ambiente y la salud, siendo el objetivo de esta investigación aplicar y desarrollar una tecnología o metodología racional de degradación del cianuro del efluente y/o pasivo de la minería aurífera para minimizar los riesgos de la contaminación del ecosistema, considerando que en el país cuenta con una Ley que regula los pasivos ambientales de la actividad minera LEY N° 28271, LEY QUE REGULA LOS PASIVOS AMBIENTALES DE LA ACTIVIDAD MINERA cuyo objeto es regular la identificación de los pasivos ambientales de la actividad minera, la identificación e inventario de pasivos ambientales, elaboración y actualización del inventario de los pasivos ambientales mineros, serán efectuadas por el órgano técnico competente del Ministerio de Energía y Minas. Los titulares mineros con concesión vigente, brindarán las facilidades de acceso e información requeridas.

## **CAPITULO I:**

### **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

#### **1.1. Descripción y realidad de la problemática**

El vertimiento de los residuos líquidos (barren) y sólidos industriales del cianuro (relave) en la naturaleza sin ningún tratamiento sobrepasa la capacidad de auto-recuperación de los cuerpos receptores, o del suelo sobre el cual se disponen, ya que alteran sus características y provocan una eminente contaminación y gran impacto ambiental, al destruir ecosistemas y afectar la salud de poblaciones. El tratamiento de los efluentes líquidos y sólidos contaminados con cianuro vertidos en el agua y suelos, permite proteger el medio ambiente y la salud, así como cumplir con las especificaciones para el cianuro libre según el estándar nacional de calidad ambiental para el agua según el Decreto supremo 002-2008.MINAM para la categoría 4: para la conservación del ambiente acuático (lagunas, lagos, ríos y ecosistemas marinos) que es de 0,02 mg/l. Generalmente los tratamientos de los desechos del cianuro se han realizado por métodos químicos costosos que requieren de sustancias químicas que implican alta inversión y una adecuada dosificación y manipulación. Este es el caso de los efluentes derivados de los procesos que utilizan grandes cantidades de cianuro para el proceso de recuperación de metales preciosos de oro y plata a partir de yacimientos mineros, presentan reacciones colaterales con los minerales asociados al oro, o la plata, que son bastante complejas y tóxicas.

La Minera Aurífera Retamas S.A menciona en el Plan de cierre de minas utilizar el método de degradación de cianuro con sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno.

La mina La Arena, ubicada en el distrito de Huamachuco, región La Libertad, el método de destrucción del cianuro usando peróxido de hidrógeno con catalizador de cobre.

La mina Yanacocha ha implementado el tratamiento de aguas (EWTPs) que destruyen el cianuro y los iones metálicos. Las EWTPs usan sistemas de tratamiento múltiple que incluye clorinación alcalina para la destrucción de cianuro, hidrógeno sulfurado para la precipitación de metales y cloruro férrico para limpieza y ósmosis inversa como un sistema independiente de las EWTPs.

### **1.1.1 Formulación del problema**

La gran y mediana minería aurífera en el Perú utiliza métodos de degradación y destrucción de cianuro existentes en el mercado, la pequeña minería, artesanal e informal es la más contaminante del medio ambiente al no utilizar ningún método o tecnología de destrucción del cianuro de los efluentes sólidos (relaves auríferos), por ser costosos, estos son almacenados en pozas o acumulados o ensaquillados alrededor de las pozas de cianuración, constituyendo riesgo de contaminación, otros son arrojados al cauce o playas de los ríos, estos residuos tóxicos denominados relaves de cianuración están inventariados como pasivos ambientales de la minería aurífera formal, pero otros no se conoce su ubicación por lo que se denominan pasivos ambientales no inventariados constituyendo un riesgo permanente y potencial para la salud de la población, el ecosistema circundante y la propiedad ( Ley 28271, ley que regula los pasivos ambientales de la actividad minera)

En la actualidad en el Perú no se ha desarrollado una tecnología ambientalmente amigable, económico y de fácil acceso para los mineros artesanales y pequeños mineros que contaminan el medio ambiente con el uso permanente del cianuro, reactivo utilizado para la disolución del oro de los minerales.

Podemos precisar la existencia de microorganismos capaces de bio-degradar el cianuro libre y total de los efluentes líquidos y sólidos de la actividad extractiva de oro y que no genere residuos tóxicos.

En el trabajo de investigación, se aplicará una tecnología denominado “MAMCI” que son conocimientos tecnológicos adquiridos por experimentación de biodegradación ambiental de cianuro de los efluentes líquidos, para luego aplicar a los residuos sólidos (relaves auríferos) considerados como pasivos ambientales y que están en la intemperie sin ningún tratamiento y nadie se hace responsable por ser resultado de la actividad minera informal e ilegal, y algunos mineros artesanales que no les interesa la protección del medio ambiente y la afectación del ecosistema de la zona trabajada . Por lo tanto, la presente tesis de investigación presenta la siguiente interrogante:

*¿En qué magnitud la tecnología “Mamci” contribuirá al tratamiento de los pasivos ambientales mineros de relaves de cianuración en beneficio al medio ambiente?*

### **1.1.2 Problemas específicos**

- ¿La concentración del cianuro libre en los efluentes puede ser mortal para el ecosistema?
- ¿El tratamiento del cianuro por biodegradación será eficiente?
- ¿La tecnología propuesta contara con reactivos y acondicionadores en el mercado local y nacional?

## **1.2. Objetivos de la investigación.**

### **1.2.1 Objetivo general.**

Aplicar una tecnología o metodología “MAMCI” de biodegradación del cianuro y tratamiento del efluente sólido de los pasivos de la minería aurífera, para minimizar los riesgos de la contaminación al ecosistema y crear un ambiente inocuo para el crecimiento de vegetales en el suelo contaminado.

### **1.2.2 Objetivos Específicos.**

- Realizar la evaluación del pasivo minero ambiental o efluente sólido con contenido de cianuro.
- Desarrollar la metodología tecnológica de biodegradación del cianuro del pasivo minero.
- Optimizar la mejor metodología de biodegradación del cianuro del efluente líquido y sólido.

## **1.3. Justificación de la investigación.**

Aplicando el método socrático teoría de restricciones, que es una metodología científica que permite dar soluciones a problemas críticos acercándose al objetivo mediante un proceso de mejora continua, y considerando que el efluente sólido con cianuro es un componente abiótico tóxico que no permite que la macro y micro biota se mantengan con vida, significaría un éxito si se logra que la planta se mantenga con vida, se tiene que realizar a nivel de laboratorio por las limitaciones.

#### **1.4.1. Justificación Técnica.**

Una vez concluida la investigación se tendrá una herramienta tecnológica de tratamiento de efluentes con cianuros, dando una alternativa de solución al riesgo permanente y constante de la disposición final de estos, integrándolo de forma inocua y sostenible al ecosistema. (crecimiento de plantas en pasivos ambientales de la minería aurífera).

#### **1.4.2. Justificación Ambiental.**

El conocimiento generado contribuirá una alternativa de solución a la disposición final de los efluentes sólidos con cianuros, integrándolo de forma inocua al ecosistema. Los efluentes con cianuros acondicionados e integrado de forma inocuo al ecosistema disminuirán el alto riesgo de contaminación de las fuentes de agua para la población que vive en la cuenca sin causar un impacto negativo a la ciudad y a la salud humana y posiblemente pérdida de vidas y originar un caos y desplazamiento social.

#### **1.4.3. Justificación económica.**

El costo económico de la rehabilitación del medio ambiente por la contaminación de los efluentes con cianuros es alto, generalmente las canchas de almacenamiento se ubican en quebradas cerca de ríos u otras fuentes de agua, estas cuencas hidrográficas juegan un rol económico vital para sus habitantes, como fuentes de agua para consumo humano, industrial, agrícola, pecuario, generación eléctrica, etc. El conocimiento generado podrá solucionar este problema y evitar pérdidas económicas considerables.

#### **1.4. Delimitación de estudio**

La presente investigación establecerá una aplicación de una herramienta metodológica para el tratamiento de los efluentes con cianuros, se podrá aplicar a nivel nacional protegiendo el medio ambiente e integrarlos al paisaje de forma inocua y auto sostenible al evitar y disminuir la contaminación del medio ambiente resolviendo así el problema de la disposición de los efluentes con cianuros sean líquidos o sólidos.

Las limitaciones del trabajo de investigación es el financiamiento para la realización de más pruebas con diferentes efluentes de la zona del caraqueño, y la otra limitación es la falta aceptación de las empresas mineras para proporcionar el efluente con cianuro por temor a ser delatados.

#### **1.5. Viabilidad del estudio**

El trabajo de investigación es viable, en vista que los componentes a utilizar para el tratamiento de los residuos sólidos auríferos (relaves) se encuentran en el mercado local y tiene un bajo costo, y se puede aplicar en zonas donde se ubican los pasivos ambientales abandonados, así mismo los consorcios microbianos se tomaran de la materia orgánica descompuesta para abonos (compost) o lodos activados de las plantas de tratamiento de aguas residuales (ptars).

La tecnología o metodología “Mamci” se utilizó con éxito en el tratamiento de efluentes líquidos con contenido de cianuro de alta concentración utilizando microorganismos que logran degradar cianuro libre de la solución barren hasta concentraciones permitidas por los ecas, con esa experiencia podemos decir que el presente estudio de investigación es enteramente viable.

## CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

### 2.1. Antecedentes de la Investigación

PEREZ (2007), realizo su tesis doctoral titulada “*Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina*”, aprobada por la Universidad de Oviedo, desarrollo la misma, con la finalidad de encontrar un método alternativo para la eliminación del complejo cianurado de cobre presente en el agua de mina, en términos metalúrgicos su finalidad era comprobar “la hipótesis que, los microorganismos podrían eliminar los complejos de cianuro de cobre en ciertas condiciones”. En esta tesis se fijó como objetivo que, la mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados y los metales absorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias mediante un proceso. Tras el análisis de los resultados que se obtuvieron se llegó a la conclusión 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.

Smith y Mudder (1991), desarrollo su tesis titulada “The chemistry and treatment of cyanidation wastes” manifiesta que el cianuro de sodio producido en el proceso se puede reutilizar en el proceso de lixiviación, cuyo objetivo es economizar el tratamiento de cianuración, teniendo en cuenta que a la solución detoxificada se le agrega cal en forma de caliza para incitar la precipitación de metales pesados que pueden estar presentes en la solución. En conclusión, al realizar los exámenes realizados en plantas piloto las cantidades del cianuro absoluto del efluente se pueden disminuir por este método de 330 mg/l a menos de 2 mg/l.

Botz (2001), realizó su investigación titulada “Overview of Cyanide Treatment Methods” donde manifiesta que el tiocianato no es oxidado, por lo que se considera un provecho para las plantas donde no es prioritario el control, debido a que de esta manera se evita el consumo excesivo del reactivo. En conclusión, todo este mecanismo se realiza en tanques abiertos, la cinética no se ve forzada por la agitación debido a que la reacción es homogénea, teniendo en cuenta que la agitación es necesaria para realizar una excelente mezcla del oxidante con el efluente y así prevenir la acumulación de precipitaciones en los tanques.

### **Tratamiento de los efluentes líquidos con cianuro de la minería aurífera.**

Luego que el oro se recuperó de la mezcla de cianuro, este queda escaso de metal, pero aun contiene cianuro. En las últimas dos décadas, se consiguieron extensos progresos en el manejo de estas mezclas con contenido de cianuro con el fin de no perjudicar el bienestar público o medio ambiente, todo ello en la industria química-minera. Hoy por hoy conocemos dos tecnologías para redimir las condiciones que rigen la liberación de mezclas de cianuro: procesos de destrucción y/o el reciclado. (PÉREZ, 2007)

#### **A. Proceso de Reciclado.**

Las tecnologías desarrolladas hasta ahora para la desintegración del cianuro se basan en un proceso único, la destrucción, en la actualidad conocemos mecanismos de recuperación que aprueban su reutilización. De esta manera se reducirá las proporciones totales del cianuro empleado y por consiguiente los reactivos en las mezclas residuales, minimizando así los costos de operaciones en la industria. A partir de la década de 1930 se emplea la recuperación y reciclado de cianuro, presentes en Golconda Minerals (Australia), Flin Flon (Canadá) y Pachuca (México). El mecanismo básico consta de 3

pasos: manejo del pH, volatilización con parámetros controlados y apresamiento del cianuro liberado. (Perez, 2007)

En los últimos desarrollos presentados de la ingeniería han transformado este mecanismo en algo más atractivo de lo que se pretendía hace décadas. En los últimos años este mecanismo se adaptó al tratamiento de lodos, un desarrollo comercial patentado designado Cyanisorb. Este mecanismo está siendo empleado en la Mina Delamar Silver (Estados Unidos) y en la Mina Golden Cross (Nueva Zelanda), y con una reciente presencia en plantas de Argentina y Brazil. (Perez, 2007, p. 80)

Hoy en día, los estudios acerca de la recuperación del cianuro siguen en desarrollo, se están analizando variados tratamientos que ayudan en la separación de los complejos de cianuro de las mezclas y posteriormente absorberlos, ya sea en perlas de resina de poliestireno conocidas como “VITROKELE” que son utilizados en el mecanismo Cyanosave. Las mejoras de este mecanismo pueden utilizarse ya sea en soluciones o en los lodos, y recuperar así el cianuro y los metales. Posteriormente el cianuro recuperado se reutiliza en las plantas de recuperación de oro. A pesar de todos estos avances y habiéndose registrado exitosas pruebas del mecanismo en mineras de EE. UU, Canadá y Australia, aun no existen plantas comerciales, pero las investigaciones continúan. (Perez, 2007)

### **El proceso acidificación-volatilización-regeneración (AVR) para la recuperación del cianuro.**

Este tratamiento se puede utilizar para la destrucción de compuestos de cianuro, cuando estos se encuentran disueltos en un efluente. El método AVR (acidificación - volatilización – regeneración) se fundamenta en producir una baja del pH de la mezcla,

con ayuda del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) y de esta manera facilitar la creación del ácido cianhídrico que, ya en fase gaseosa, es absorbido en la solución de NaOH (hidróxido de sodio). A lo largo del tratamiento se controlan con rigurosidad los parámetros para asegurar que, de manera constante, el pH de la solución se encuentre en los niveles alcalinos, para evitar el escape del ácido cianhídrico a la atmosfera. (Perez, 2007)

Las reacciones que tienen lugar son:



El NaCN producido en la reacción (2) se puede reutilizar en el proceso de lixiviación, afectando positivamente en la economía del tratamiento de cianuración. Teniendo en cuenta que, a la solución detoxificada, se le agrega cal en forma de caliza para incitar la precipitación de metales pesados que pueden estar presentes en la solución. Mediante exámenes realizados en plantas piloto, las cantidades de cianuro absoluto del efluente se pueden disminuir por este método desde 330mg/l a menos de 2mg/l. (Smith y Mudder, 1991)

A pesar no haberse extendido la aplicación de este tratamiento, el mismo se utilizó a lo largo de décadas, resaltando en la minería sudamericana y en algunas industrias en Australia. Este proceso se diseñó con rigurosos niveles de seguridad, incluyendo un mecanismo de estanco que trabaja en depresión. La recuperación de reactivo alcanzada era muy buena, llegando al 95 %. (Smith y Mudder, 1991)

Perez (2007) afirma que:

Los beneficios de este tratamiento son notorios, ante todo en las minas

remotas, los costos del tratamiento son reducidos y el cianuro es reutilizado. Y debido a los productos de oxidación del cianuro se elude la toxicidad en la mezcla residual. (p. 82)

Pero debido a que, en el momento que comparamos su eminente complejidad del tratamiento con otras alternativas, se observa una gran limitación del mismo. A esto se suma la manipulación de considerables cantidades de HCN (ácido cianhídrico), que es la más nociva de la variedad de especies del cianuro. Por otro lado, aun no se ha demostrado que la calidad del efluente, luego de ser tratados, sean aptos como para descargarlos directamente. (p. 82)

## **B. Procesos de destrucción.**

Los métodos de eliminación o destrucción del cianuro, son los mas empleados en la actualidad por su destacada eficacia. Luego de haber extraído el oro de las soluciones, los residuos del tratamiento CIL, CIP o CILO, contienen cianuro en tasas que varían entre 400 y 600 *mg/l* de CN (cianuro) disociable en ácido débil, que antes de su descarga en la presa de residuos se tiene que descontaminar necesariamente, teniendo en cuenta que, el límite máximo autorizado en un supuesto de descarga a la presa de residuos es de 0,5 *mg/l* de cianuro absoluto. (Perez, 2007)

Perez (2007) afirma que:

Existen variedad de tratamientos naturales para la eliminación de la toxicidad del cianuro, pero todos estos se fundamentan cuando el cianuro se oxida para dar lugar al cianato, que es obviamente menos nocivo, que después se disociara en dióxido de carbono y nitrógeno. (p. 83)

1. La dilución.
2. La Volatilización.
3. La adsorción por diversas fases minerales.
4. La degradación natural que comprende:
  - a. Degradación foto-lítica.
  - b. Oxidación química.
  - c. Precipitación.
  - d. Oxidación biológica asistida.
5. Otros métodos.

### **1.- La Dilución.**

Se fundamenta en diluir las soluciones nocivas hasta los niveles permitidos, teniendo en cuenta que este es un método ilegal, porque la solución, aunque diluida en un futuro se acumulara en el medioambiente. Tener en cuenta que este método sigue siendo una práctica en países con bajo nivel de desarrollo. (Perez, 2007)

### **2.- La Volatilización.**

Como ya conocemos, el cianuro libre está presente en soluciones acuosas en estabilidad con el ácido cianhídrico. Por consecuencia de su baja temperatura de volatilización (26°C) y su alta presión de vapor es aproximadamente a 100 KPa a los parámetros de temperatura establecidos, el ácido cianhídrico se volatiliza, diluyéndose en la atmosfera en el estado gaseoso, derivando así la reacción. (Perez, 2007)

Perez (2007) menciona que:

La tasa de volatilización del ácido cianhídrico desde la solución se incrementa con:

- (a) Descenso del pH, se desplaza el equilibrio hacia la generación de la fase más volátil.
- (b) Aumento de la temperatura.
- (c) Incremento en la aireación de la solución (agitación).
- (d) Incremento del área de depósito de la solución (diseño de depósitos de almacenamiento de gran superficie y poca profundidad).
- (e) La presencia de catalizadores como el cobre o el carbón activado (p. 83)

La vida media del cianuro libre que se encuentra en la mezcla se acostumbra a expresar como el porcentaje de volatilización, teniendo en cuenta que, para mezclas altamente aireadas con el carbón activado, este parámetro varía desde unas pocas horas y para las soluciones que se presentan a bajas temperaturas puede tardar hasta varios meses. Y no debemos olvidar que la dilución de la mezcla a través del agua de lluvia, conjuntamente con la adsorción de dióxido de carbono en la interfase aire-solución, se obtendrá una reducción del pH de mezcla o solución, apoyando así la volatilización del ácido cianhídrico. (Perez, 2007)

Es posible que los porcentajes emitidos de ácido cianhídrico a la atmosfera pueden ser expresados de manera empírica, “A partir del equilibrio teórico de soluciones de cianuro al aire, a diferentes valores de temperatura y pH” (Menne, 1197):

$$(\text{HCN})_{\text{aire}} = ((1470/T) \exp. (9275-2292/T)) / (1 + 10^{(\text{pH}-9.3)}) \quad (3)$$

Donde el ácido cianhídrico (HCN) representa los mg de HCN/N por m<sup>3</sup> de aire por mg/l de NaCN en la solución y T la temperatura, en unidades absolutas.

### **3.- La Adsorción por diversas fases minerales.**

Se conocen algunas especies minerales que pueden ayudar en la eliminación del ion cianuro y de los complejos del mismo. Un modelo de ello tenemos la demostración de ciertos materiales carbonosos que pueden adsorber en su superficie un máximo de  $0.5 \text{ mg CN -/g}$ . el resultado es 0.05 para minerales arcillosos, tecto y aluminosilicatos. Por otro lado, aun no conociendo las tasas de adsorción determinadas, se demostró que la hematites, la bauxita y la ilmenita realizan adsorción de compuestos de cianuro. (Perez, 2007, p. 87)

### **4.- La Degradación natural.**

El desarrollo de la degradación natural ayuda a la reducción de la toxicidad de los diversos compuestos de cianuro a lo largo del tiempo, teniendo en cuenta que los principales mecanismos para el desarrollo de esta transformación se fundamentan en la volatilización de las fases gaseosas, la precipitación de compuestos insolubles, la biodegradación bacteriana, las reacciones de hidrolisis, la adsorción y la oxidación natural. Aun sabiendo que estos metodos son eficaces, su mayor problema se basa en su cinética, ya que son demasiados lentos como para ser utilizados a escala industrial. Otro factor negativo es que, dependen demasiado de la ubicación geográfica de las instalaciones, lamentablemente este factor condiciona ciertos parámetros climáticos para que se desarrolle la degradación. (Perez, 2007)

Las tasas de degradación se verán alteradas dependiendo de las especies ahí presentes, y teniendo en cuenta los parámetros físicos-químicos de la solución, por consiguiente, la apreciación de la medida acontecerá una detoxificación natural del efluente dado, con

condiciones específicas, es algo dificultoso, ya que para realizar el control riguroso del efluente no se podrá tomar su valor como medida. (Perez, 2007)

De todos modos, la degradación natural acontecerá en las pilas de lixiviación, en los sistemas de adsorción y en las balsas estériles, ya sea en mayor o menor medida.

#### **4. a.- Degradación fotolítica.**

Se fundamenta de la disociación de determinados compuestos de cianuro y un catalizador de la oxidación del cianuro de cianato. La degradación fotolítica es un mecanismo capaz de iniciar reacciones de oxidación, y desde una radiación electromagnética libera energía que posteriormente activara los mecanismos de transferencia de electrones, ayudando a los electrones a ser más aptos para su participación en reacciones redox. La foto-reducción, este se inicia cuando el componente absorbido regala un electrón a otra especie, y la foto-oxidación acontece cuando el compuesto absorbido es el que recibe un electrón proveniente de una especie donante. (Pérez, 2007)

La energía para que un electrón pase de reposo a su estado de excitación es relativamente igual a la que brinda la radiación electromagnética que pertenece a la zona ultravioleta del espectro electromagnético. En la actualidad se investigan variadas técnicas foto-líticas para la destrucción de los diversos complejos del cianuro, pero solo a escala piloto. (Pérez, 2007)

En el caso de la fotólisis directa no es eficiente para la supresión del cianuro libre, aunque se comprobó que si elimina determinados cianuros metálicos (los débiles y los fuertes). Es competente para disociar el cianuro disociable en ácido fuerte (SAD`s). Aunque aún es objeto de debate, se manifestó el siguiente mecanismo de dos etapas en el caso del ferricianuro. (Perez, 2007)



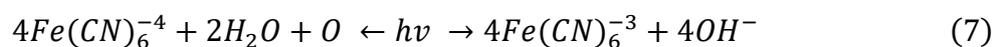
Sabiendo que las reacciones (4) y (5) son reversibles, de todas maneras, el hidróxido ferrico puede reaccionar con el cianuro libre y también con el ferrihexacianuro para posteriormente presentar los precipitados de colores llamativos conocidos como “Prussian blue” o “Prussian Brown”. (Perez, 2007)

La reacción (6) describe la formación intermedia del ferricianuro (Rojo de Prusia) que acontece durante la fotólisis (oxidación) del ferrocianuro.



Perez (2007) afirma que:

El mismo mecanismo se puede realizar en un fase acuosa en presencia del oxígeno, en la consecuencia de la generación de grupos OH<sup>-</sup> que incrementan el pH de la solución: (p. 89)



“Como se observa, la fotólisis directa es apto de suprimir de manera innegable complejos metálicos de cianuro, aunque durante el mecanismo se puede permitir la liberación de cianuro libre” (Perez, 2007, p. 89).

#### 4. b.- Oxidación química.

Los mecanismos de oxidación química más reconocidos para tratar el cianuro incorporan el proceso con SO<sub>2</sub>/Aire, esto lo desarrolló la compañía INCO (minera canadiense) y el tratamiento con peróxido de hidrogeno, este último iniciado por Degussa. El mecanismo de cloración alcalina es la más antigua, en la actualidad es muy poco usado en la industria. (Perez, 2007)

##### 4. b.1.- Tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Si hablamos de un potente oxidante no contaminante, hablamos del peróxido de hidrogeno cuya aplicación se ha dilatado a lo largo del tiempo, siendo aplicado en diversas plantas metalúrgicas a nivel mundial para el tratamiento del cianuro. (Perez, 2007)

“Este reactivo se comercializa comúnmente en recipientes de plástico de 1 m<sup>3</sup> con concentraciones mayores al 70%” (Perez, 2007, p. 91).

“Las reacciones de oxidación presentan el pH natural del efluente, que por lo general es de 10, dicho parámetro no requiere de control, debido que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta un mínimo carácter de ácido” (Perez, 2007, p. 91).

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

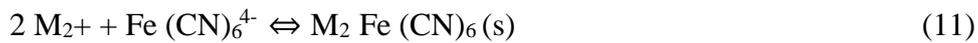


Compuestos de cianuro de metales, tales como el Cu y Zn son oxidados, produciendo la precipitación natural de los hidróxidos que se encuentran en el

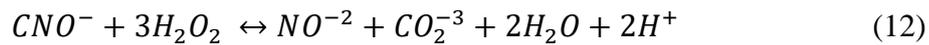
rango de pH 9 (Perez, 2007):



“Es diferente en el suceso de los ferrocianuros que no son oxidados, pero precipitan como sales insolubles adjunto a los precipitados de hidróxido” (Perez, 2007, p. 92).



La disposición de peróxido en superabundancia durante el desarrollo puede ayudar a la formación de iones carbonato y nítrico, que a su vez se puede derivar en nitrato. (Perez, 2007):



El cianato creado durante el mecanismo se hidroliza naturalmente creando así el ion amonio y ion carbonato, esta reacción solo se apreciará a temperatura ambiente y con parámetros de pH por debajo de 7. Se cree que aproximadamente entre un 10 y un 15% de los iones cianatos creados, reaccionan de la siguiente manera (Perez, 2007):



Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone naturalmente generando oxígeno (Perez, 2007):



El tiocianato no es oxidado, por lo que se considera un provecho para las plantas donde no es prioritario el control, debido a que de esta manera se evita el consumo excesivo del reactivo. Todo este mecanismo se realiza en tanques abierto, la cinética no se ve forzada por la agitación debido a que la reacción es homogénea, teniendo en cuenta que la agitación es necesaria para realizar una excelente mezcla del oxidante con el efluente y así prevenir la acumulación de precipitaciones en los tanques. Se necesitan 1,31g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 1g CN oxidado, actualmente, el consumo es de 2-8g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 1g CN oxidado. (Botz, 2001)

La presencia de concentraciones de ion de Cu (10-20 mg/l) afecta la reacción cinética de oxidación. Por tanto, está indicado esencialmente para el tratamiento de efluentes que presentan iones de Cu por encima de 20 mg/l. En ausencia de iones, la oxidación tiende a hacerse lenta, producto de ello se necesitará un elevado uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para acelerar el mecanismo. La lentitud de dicha reacción es incluso mayor que la que tendría lugar usando UV-foto activación, Ácido Caro y/o Hipoclorito. (Bonan, Teixeira y Kohler, 1994)

#### **4. b.2.- Tratamiento con “Ácido de Caro” (Caro’s acid).**

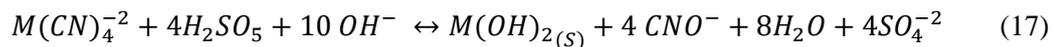
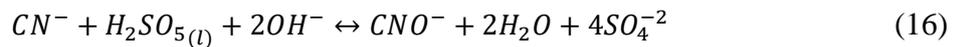
El proceso de oxidación mediante el uso del ácido caro se desarrolló a escala industrial a finales de los noventa, apareciendo como una alternativa frente a otros métodos oxidantes gracias a las ventajas que presenta. (Nugent y Oliver, 1991)

Actualmente se usa en algunas plantas de USA sustituyendo a métodos anteriores. El ácido de Caro es una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> (peroxo-mono-sulfuric-acid.) producido mezclando altas concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mínimo del 95 %) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (concentración del 50-60 %). El reactivo se genera continuamente según demanda en

la instalación mediante un generador compacto apropiado según patente, 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). (Perez, 2007)

A pesar de ser un ácido, requiere la presencia de una base como el Na OH o Ca (OH)<sub>2</sub>, que tiene que ser añadida al efluente al mismo tiempo, para así poder mantener el pH de operación deseado. (Perez, 2007)

El proceso de oxidación es el siguiente:

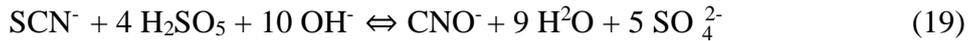


Comparado con otros oxidantes (incluido el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adición de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. Como en el caso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cianato formado se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio. (Perez, 2007)

“El residuo de H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> que puede permanecer en la solución se descompone según la reacción siguiente generando ácido sulfúrico y oxígeno” (Perez, 2007, p. 94).



El ácido de Caro, al contrario que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es capaz de oxidar al tiocianato según la reacción:



Esto constituye una ventaja para el reciclado de efluentes tratados que van a ser reenviados a lechos biológicos para el tratamiento de efluentes de minas de matriz sulfúrica. Mejora, además la precipitación de metales pesados al eliminar los complejos de tiocianato. (Perez, 2007)

#### 4. b.3.- Tratamiento con UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En los últimos años, se ha prestado una especial atención en la literatura técnica al uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foto activado para el tratamiento de efluentes industriales, sobre todo para la destrucción directa de disolventes orgánicos y cianuros. (Venkatadri y Peters, 1993)

La irradiación de soluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con luz ultravioleta en frecuencias del rango de 254 nm causa la rotura de la molécula formando radicales libres OH (Perez, 2007):



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 H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>), reaccionando con los cianuros de acuerdo a la ecuación. (Perez, 2007)



“Son capaces de oxidar todos los compuestos de cianuro, incluidos los más estables de Fe.” (Perez, 2007, p. 95)

Aunque el proceso está aún en desarrollo, 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 foto activadores, 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). (Perez, 2007)

Perez (2007) afirma que:

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. (p. 96)

#### **4. b.4.- Tratamiento con ozono ( $O_3$ ).**

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<sub>3</sub> 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. (Perez, 2007)

En este caso el reactivo a emplear es una mezcla de ozono y oxígeno 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<sub>3</sub> en agua, y la baja concentración de O<sub>3</sub> 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. (Perez, 2007)

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<sub>3</sub> y produce 1 mol de cianato. (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. (Young y Jordan, 2000)

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



El consumo teórico de O<sub>3</sub> para la completa oxidación del cianuro es de 1,85 gramos de O<sub>3</sub> por gramo de CN. Los valores actuales están en el rango de 3-6 gramos de O<sub>3</sub> 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. (Perez, 2007)

Antes de que tenga lugar la oxidación, es necesaria la transferencia del O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub> a la solución para mejorar la cinética del proceso. (Perez, 2007)

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. 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. (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  $\text{OH}^\cdot$  y su consiguiente reacción con el ión cianuro, quedan como sigue: (Perez, 2007)



El grupo  $\text{OH}^\cdot$  (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 débil como fuerte). El ión cianato resultante seguirá su oxidación con ozono según la expresión (24) 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, la combinación peróxido de hidrógeno radiación ultravioleta es igual de efectiva, más cómoda, y el oxidante es más barato. (Young y Jordan, 2000)

#### **4. b.5.- Tratamiento por cloración.**

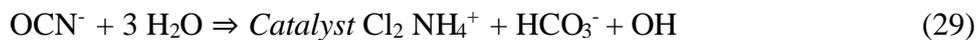
La oxidación por cloración fue un método muy utilizado, pero que actualmente está casi en desuso al haber sido reemplazado paulatinamente por otros métodos alternativos. El proceso es muy eficaz para eliminar cantidades de cianuro hasta niveles

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  $\text{CN}^-$  oxidado, en la práctica es de 3 a 8 gramos de  $\text{Cl}_2$  por gramo de  $\text{CN}^-$  oxidado. (Perez, 2007)

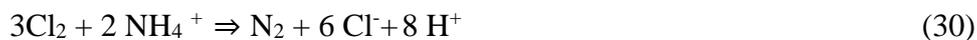
El proceso tiene lugar en dos fases. En la primera, el cianuro se convierte en cloruro de cianógeno ( $\text{CNCl}$ ) y, en la fase posterior, el cloruro de cianógeno se hidroliza formando cianato:



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 gas nitrógeno:



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



Se aplica tanto para cianuro libre como para el Cianuro Disociable con Acido Débil (WAD), pero sólo se consiguen eliminar pequeñas cantidades de cianuro de hierro,

dependiendo de la cantidad de otros metales presentes. (Perez, 2007)

#### 4. b.6.- Proceso INCO.

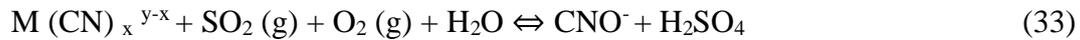
El dióxido de azufre ha sido muy utilizado durante el siglo pasado en sistemas con diversas variantes para la oxidación de las especies de cianuro. El desarrollo histórico de los distintos procesos y sus primeras comercializaciones ha sido ampliamente. (Robbins, 1996).

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”. (Perez, 2007)

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. La reacción para el cianuro libre será: (Perez, 2007)



Para el caso de los complejos metálicos de cianuro:



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). (Perez, 2007)

Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son la meta bisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ) y el sulfito de sodio ( $Na_2SO_3$ ). (Perez, 2007)

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): (Perez, 2007)



Al igual que ocurría en el proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno, los iones hierro en la solución permanecen en su forma reducida ( $Fe^{2+}$ ), siendo entonces susceptibles de ser precipitados como sal de cianuro doble (con exceso de zinc, cobre o níquel). (Perez, 2007)

La oxidación se lleva a cabo en varias etapas: en la primera, generalmente, se añaden 30-90 g de  $Cu^{+}$  / tonelada de solución, pasándose después a la inyección en burbujas de la mezcla  $SO_2$ /aire, que puede (o no) ser complementada con la adición, en una última etapa, del meta bisulfito de sodio, agitando la mezcla al aire. (Perez, 2007)

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 meta bisulfito 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. (Perez, 2007)

En la figura 1 se observa la influencia de distintas cantidades de cobre en el proceso. 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. (Perez, 2007)

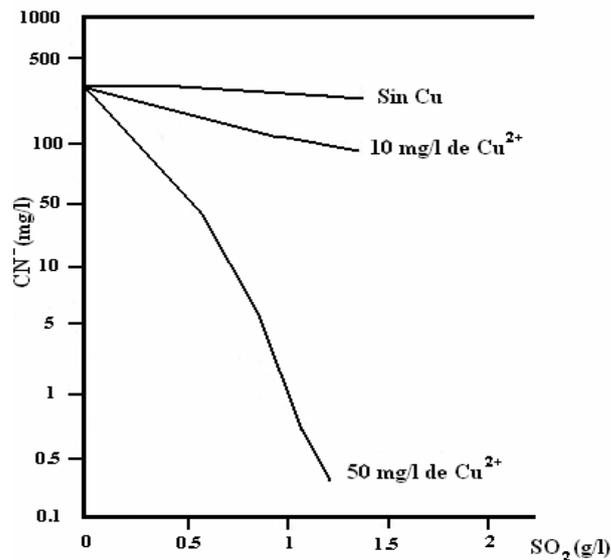


Figura 1. Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO (Smith y Mudder, 1991)

#### **4. c.- Precipitación.**

La precipitación de cianuros estables se puede obtener mediante el agregado deliberado de complejantes 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. (Perez, 2007)

#### **4. d.- Oxidación biológica asistida.**

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. (Perez, 2007)

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. (Perez, 2007)

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. (Perez, 2007)

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 conocido desde hace tiempo. (Perez, 2007)

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 desde entonces han sido operativos con éxito en algunas otras plantas (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. (Perez, 2007)

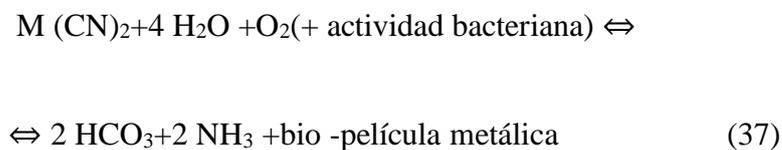


El cianato producido es entonces hidrolizado para producir ión amonio e ión carbonato:



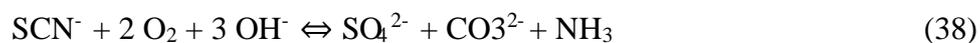
En las condiciones de operación, los nitratos y los nitritos no sufren transformación alguna, y no se produce ácido sulfhídrico, pero el ión amonio liberado es considerado como tóxico, con lo que debe ser tratado, generalmente por desnitrificación, antes de la descarga. (Perez, 2007)

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: (Perez, 2007, p. 108)



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: (Perez, 2007, p. 109)



Es importante notar que la población bacteriana 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. (Perez, 2007)

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. (Perez, 2007)

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. (Perez, 2007, p. 109)

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. (Perez, 2007)

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. (Marsden y House, 1993)

## **5.- Otros métodos.**

### **5.1.- Ultrasonidos.**

La última década, investigadores soviéticos han mejorado los rendimientos de la oxidación de los complejos de cianuro en presencia de ciertos oxidantes como el ozono con el empleo de ultrasonidos en los tanques de detoxificación. (Marsden y House, 1993)

## 5.2.- 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: (Perez, 2007)



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 de tratamiento se utilizó esta metodología para regenerar el ión cianuro y volver a reciclarlo al proceso. (Perez, 2007)

“La electrolisis se sigue investigando como vía detoxificadora de efluentes de cianuro, y comienza ser viable en soluciones muy diluidas” (Perez, 2007, p. 112).

Otro método que se basa en el mismo principio permite la eliminación de los compuestos de cianuro de la solución acuosa mediante el empleo de membranas, bien sea aplicando una electrodiálisis o por ósmosis inversa. (Perez, 2007)

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 la oxidación. (Perez, 2007)

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 de cianuro. (Perez, 2007)

### **5.3. Hidrólisis/destilación.**

Este método se basa en la presión de vapor del ácido cianhídrico formado al hidrolizarse el ión cianuro, 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. (Perez, 2007)

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. (Perez, 2007)

### **5.4.- Métodos de complejación.**

“Se incluyen aquí métodos, tales como la acidificación/volatilización, la adición de metales, la flotación y/o la extracción con solventes.” (Perez, 2007, p. 114)

#### **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: (Perez, 2007)



Para alcanzar la disociación del tiocianato y de los complejos metálicos más estables (SAD's) habría que llevar el pH a valores extremadamente bajos. (Perez, 2007)

Debido al elevado consumo de ácido que esto implicaría, los sistemas que actúan con la acidificación como pre-tratamiento 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.” (Perez, 2007, p. 114)

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 de cianuro, 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: (Perez, 2007)



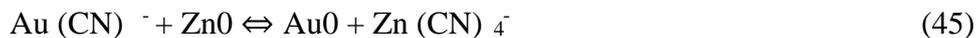
“Es clásico el empleo de ácido sulfúrico en la acidificación. Si la re-neutralización se materializa añadiendo cal apagada, precipitará yeso desde la solución” (Perez, 2007, p. 115).



### A) Precipitación por adición de metales a la solución.

Los compuestos de cianuro 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 ( $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ) que es, por tanto, más fácilmente tratable. (Perez, 2007)

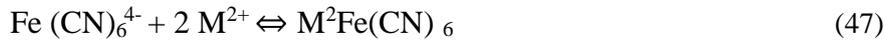
La reacción es:



En esencia, un complejo estable de cianuro 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 Jordán, 2000)

En los procesos que emplean los iones ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se forman los compuestos estables  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , 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. (Perez, 2007)

Su formación y denominaciones son como sigue:



La condición necesaria durante la aplicación de este método es 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 de cianuro. (Perez, 2007, p. 116)

## **B) 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 es evitar una re-disolución o una disociación de las formas no tóxicas existentes en la solución. (Perez, 2007)

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 ( $\text{R}_4\text{NCl}$ ), que reacciona con los cianuros SAD presentes. (Perez, 2007)

De la siguiente forma:



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

### C) 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 avidez selectiva por las especies a eliminar, las cuales estarán en solución. (Perez, 2007)

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. (Perez, 2007)

La fase orgánica, cargada 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. (Perez, 2007)

### 5.5.- 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

des- adsorbido y controlado. El adsorbente suele ser reactivado y reciclado para un uso futuro. (Perez, 2007)

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

Suelos, residuos y algunas fases minerales clásicas de yacimientos metálicos han demostrado tener cierto poder de adsorción de complejos de cianuro; entre estos últimos podemos citar la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), la 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 con 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 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 de cianuro en el agua superficial y subterránea, pero, de la misma manera, provocan un mayor consumo de reactivo en los tanques de lixiviación. (Perez, 2007)

#### **B) Carbon 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 de cianuro se reduce a efluentes de muy baja concentración. (Perez, 2007)

### **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. (Perez, 2007)

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. (Perez, 2007)

### **2.2. Bases teóricas**

Entre los mecanismos naturales que permiten la degradación del ión cianuro ( $\text{CN}^-$ ), y sus complejos metal -cianuros ( $\text{MxCN}$ ) y metal- tiocianato ( $\text{MxSCN}$ ) en solución están las reacciones de hidrólisis y la degradación biológica (si están presentes los microorganismo responsables). Estos mecanismos pueden llegar a tener una importancia considerable en la detoxificación de efluentes de cianuro de la minería aurífera dependiendo de las condiciones específicas de la solución. En la figura 2 se esquematiza los distintos procesos de degradación natural que pueden sufrir los cianuros de los efluentes en una presa de contención. (Perez, 2007)

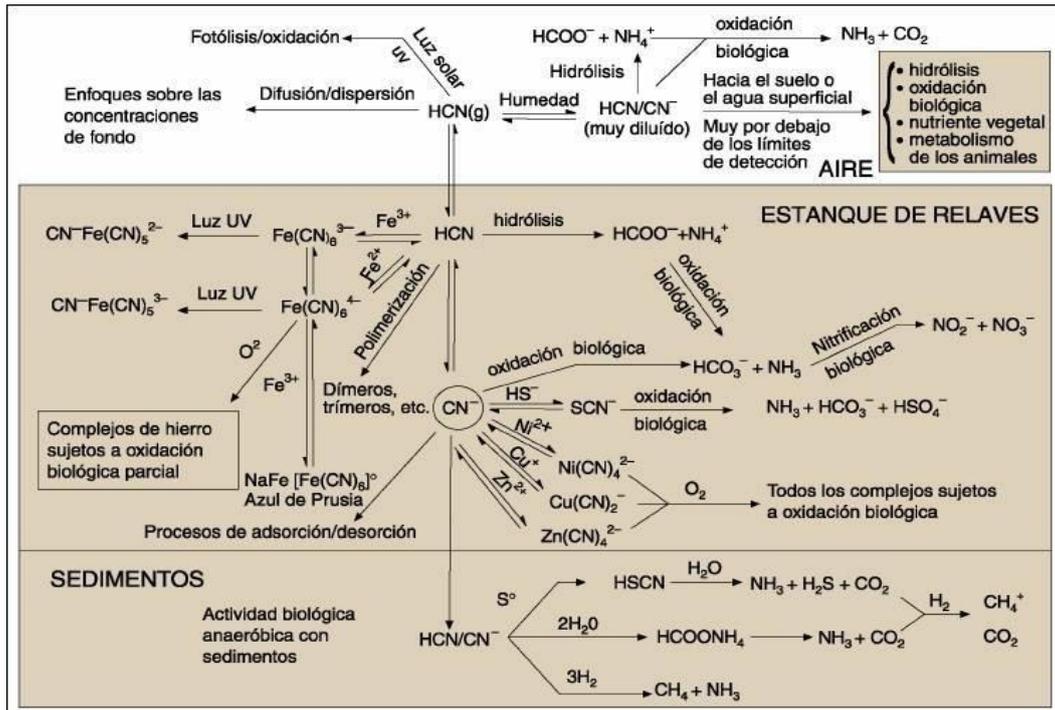
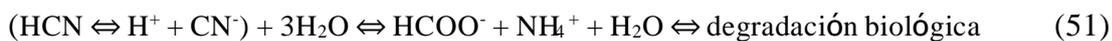


Figura 2. Mecanismos naturales de degradación del cianuro (Smith y Mudder, 1991)

El cianuro del efluente, se hidrolizará lentamente en el agua para formar ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y formiato ( $\text{HCOO}^-$ ):



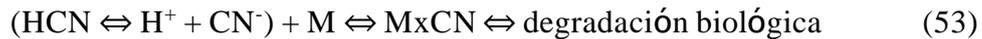
Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro (por lo tanto, formación de amonio) durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, esto es, de 10,5. En solución acuosa, el amoníaco libre ( $\text{NH}_3$ ) existe en equilibrio con el ion amonio. (Perez, 2007)



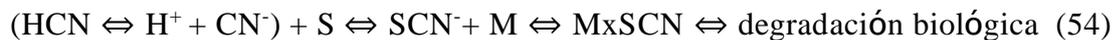
El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de

minerales auríferos, no compete eficazmente como agente para la formación de complejos, como ocurre con el cianuro o con el tiocianato. (Higgs, 1990).

Conjuntamente el efluente con cianuro puede reaccionar con diversos metales para formar los complejos metal -cianuros ( $MxCN$ ).



El azufre reacciona fácilmente con el cianuro para producir tiocianato ( $SCN^-$ ) y metal- tiocianato ( $MxSCN$ ):



Se han realizado esfuerzos exitosos para configurar la tecnología de biorremediación o biodegradación a gran escala para el tratamiento del cianuro, metal - cianuro y tiocianato ( $SCN^-$ ) de efluentes mineros a escala comercial. (Mudder y Whitlock, 1984)

Sin embargo, hay muy pocos informes sobre el desarrollo del proceso la degradación microbiana del tiocianato ( $SCN$ ). (Patil, 2006)

Por otra parte, la utilización del cianuro y tiocianato como un sustrato de crecimiento adecuado (fuente de carbono y / o nitrógeno) por microorganismos es poco conocido. En este sentido la falta de conocimientos científicos puede plantear problemas en los sistemas de tratamiento biológico. (Patil, 2006)

El proceso requiere una adaptación gradual de un consorcio de especies de bacterias del género *Pseudomonas* y *Thiobacillus* a hábitats con altas concentraciones de cianuro

libre, tiocianato y metales-cianuro quienes se encargaran de su biodegradación para producir amonio y amoniaco, y de las *Nitrobacterias* quienes degradan el amonio y amoniaco en iones nitrato ( $\text{NO}_3^{2-}$ ) y nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), la biodegradación son influenciados por diversos factores como por la temperatura ambiental (rango de biodegradación entre  $10^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ ), siendo la temperatura optima  $30^\circ$ , las bacterias pueden degradar en un rango de pH de la solución entre (6,0-9,0) siendo el pH optimo 7,0, el pH de la solución se mantendrá sin cambios después de la biodegradación, esto puede ser tal vez debido a la formación de amoníaco como uno de los subproductos de degradación del cianuro, que neutralizan los ácidos carboxílicos acumulado en el medio. (Smith y Mudder, 1991)

Patil (2006) dice que, como respecto a la fuente de carbono, la influencia de la glucosa como requisito para degradación del cianuro, posiblemente podrían explicarse sobre la base de la disponibilidad de nutrientes, la glucosa suministrada externamente a concentraciones  $< 5\text{ mM}$  limita el proceso de biodegradación. En estudios llevados a cabo por Stratford para la degradación del tiocianato a concentraciones de glucosa  $3\text{ mM}$  ( $\approx 174\text{ mg/l}$ ) y  $2,5\text{ mM}$  ( $\approx 145\text{ mg/l}$ ), Stratford et al, 1994; Wood et al, 1998 no mencionaron la optimización de este parámetro.

En otro estudio realizado por Patil (1999) sobre la biodegradación de diversos complejos de metal -cianuros (cobre, níquel, zinc y plata - cianuro), en el que la glucosa fue requerida en el rango de  $1\text{-}5\text{ mM}$  ( $\approx 100\text{ - }500\text{ mg/l}$ ), donde la degradación completa tiene lugar a una concentración de glucosa  $\geq 5\text{ mM}$ . Sin embargo, el nitrógeno disponible en la forma de cianuro libre, tiocianato y metal-cianuro es solo utilizado como fuente de nitrógeno.

Es importante notar que la población bacteriana vive, en parte, de la oxidación del cianuro y del tiocianato, pero necesita de algunos otros componentes (nutrientes) para desarrollarse (principalmente P y Na). Las bacterias muestran un patrón crecimiento bifásico (diauxico), en presencia de dos fuentes de carbono (glucosa y lactosa) junto con una fuente de nitrógeno (cianuro o complejos de cianuro) (*Atlas, 1997*), o cuando se suministran dos fuentes de nitrógeno diferentes (cianuro y otra fuente de nitrógeno) junto con una fuente de carbono (glucosa). La otra fuente de nitrógeno actúa como sustrato de crecimiento por las de bacterias seguido con la degradación del cianuro. La biomasa que se desarrolló en la primera fase de crecimiento está disponible en la segunda fase para la biodegradación del cianuro. Otro factor que tiene una influencia sustancial en la eficacia de biodegradación del cianuro y los complejos de cianuro es la densidad inicial de bacterias. (Perez, 2007, p. 109)

Con una densidad inicial de  $10^8$  bacterias / ml, el proceso de degradación se puede completar dentro de las 24 horas con una de eficiencia  $> 99,9$  %, las bacterias exhiben la máxima eficiencia de biodegradación sólo por encima de la concentración de glucosa de 5 mM. El oxígeno es otro factor importante limitante en la biodegradación del cianuro dado que los consorcios de bacterias encargadas son aerobios y necesitan el oxígeno para degradar el cianuro. (*Patil, Y., 2013*).

La obtención del consorcio de bacterias que degradan el cianuro de la tierra de jardín y de los lodos activados de lagunas de oxidación de aguas residuales, se obtuvo mejores resultados con las bacterias de los lodos activados, otro inconveniente es la pérdida de las bacterias biodegradantes cada vez que se eliminaba el efluente detoxificado del reactor. (*Patil, Y., 2013*).

Todo del proceso de biodegradación del cianuro de la figura 2 se muestra en las reacciones 35, 36, 37, 38, 39 y 40. 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. (Perez, 2007)

## **2.3. Definiciones conceptuales**

### **2.3.1 Consorcio bacteriano**

Son asociaciones naturales de dos o más especies que actúan como una comunidad, beneficiándose uno de ellos de la actividad de los demás, es decir, se trata de sistemas naturales en los que microorganismos de distintas especies, a menudo de distintos géneros, coexisten especialmente y cooperan, posibilitando así la supervivencia de todos ellos. (Elsner,1846)

### **2.32 Cianuración de oro**

Conocido como proceso Mac Arthur – Forrest, es una técnica metalúrgica para la extracción del oro de mineral baja calidad, que busca convertirse el oro en aniones metálicos. (Elsner,1846)

## **2.4. Formulación de la Hipótesis**

Si la aplicación de la tecnología “Mamci” para el tratamiento ambiental de los pasivos mineros con contenido con cianuro son óptimos, entonces serán mínimos los riesgos de la contaminación del ecosistema y permitirá el crecimiento de plantas del entorno.

## **CAPITULO III: METODOLOGÍA**

### **3.1. Diseño metodológico**

#### **3.1.1. Tipo de investigación**

La investigación es integral aplicada, utiliza herramientas de las ciencias biológicas, química, física, microbiología, agronomía, ecología, fisiología vegetal, para integrar los pasivos o efluentes sólidos con cianuros al ecosistema natural de la zona donde se realizó la actividad minera.

#### **3.1.2. Nivel de investigación**

El trabajo de investigación es de nivel experimental, responde a las interrogantes ¿cómo reaccionaría el consorcio microbacterial aplicado con los micronutrientes y sales utilizado en el desarrollo de crecimiento de las plantas y a su vez destrucción del cianuro presentes en los pasivos ambientales de la minería aurífera de la zona el caraqueño.?

Así mismo el presente trabajo de investigación es de nivel aplicativo, considerando que el resultado obtenido permitirá el crecimiento de plantas en suelos tratados a partir de los pasivos, donde se crea un ambiente sano para el crecimiento de las plantas y crear un ecosistema sostenible.

### 3.1.3. Diseño

- **Descriptivo:** Porque, se describe todo el proceso de tratamiento, con el crecimiento y desarrollo de las plantas como indicador de éxito del modelo.
- **Deductivo:** Porque, emplea una metodología de análisis químico y del tratamiento ambiental del efluente con cianuro, con el crecimiento y desarrollo de las plantas como indicador de éxito y se deduce que se podría aplicar en todos los efluentes de la minería aurífera que contengan cianuros en todo el País.
- **Inductivo:** Porque, con los resultados obtenidos en el tratamiento de los efluentes con cianuros con el crecimiento y desarrollo de las plantas como indicador de éxito, se podrá inducir que se podría aplicar en todos los efluentes con cianuros del Perú.
- **Analítico:** Porque, se analiza los resultados de la concentración de cianuro, pH, y tratamiento del efluente con cianuro con establecimiento de las plantas.
- **Comparativo:** Porque, compara los resultados obtenidos en los tratamientos del efluente con cianuro con el crecimiento y desarrollo de las plantas como indicador de éxito.

### 3.1.4. Enfoque

El Enfoque del presente trabajo de investigación es cuantitativo (enfoque cuantitativo) donde plantea un problema totalmente específico, incluye variables que serán sujetas a medición o comprobación, así mismo plantea una hipótesis que resulta ser la respuesta Tentativa al problema planteado.

### 3.2. Población y muestra

El universo de la investigación está conformado por los pasivos mineros auríferos encontrados en la zona del caraqueño de la Provincia de Barranca y tengan contenido de cianuro.

#### **Muestra.**

La muestra está conformada por relaves con contenido de cianuro de una la planta artesanal de cianuración instalada en el valle del caraqueño del distrito de Pativilca la provincia de Barranca Región Lima, empresa que existió y abandono los relaves de cianuración que ahora son pasivos ambientales mineros que no están inventariado.

### 3.3. Operacionalización de variables e indicadores

#### **Variables e Indicadores.**

Variable independiente. El pasivo minero o efluente solido con contenido de cianuro (mg/l).

Indicador: Resultado del análisis del contenido de cianuro (mg/l).

Parámetro: pH y contenido de cianuro (mg/l)

Variable dependiente. Cianuro (mg/l).

Indicador: Resultados de los análisis del contenido de cianuro (mg/l) durante la fase experimental.

Parámetro: pH, temperatura y contenido de cianuro (mg/l).

Variable interviniente. Consorcio de bacterias que degradan el cianuro del efluente y sales minerales para el acondicionamiento del sustrato.

Indicador: Resultado de los análisis del contenido de cianuro (mg/l).

Parámetro: pH, temperatura y contenido de cianuro (mg/l).

### **3.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos**

#### **1. Instrumentos de Recolección de Datos.**

Potenciómetro o pH metro, termómetro, Balanza electrónica, Buretas de titulación.

#### **2. Técnica de Recolección de Datos.**

El pH del pasivo o efluente sólidos con cianuro se determinará con el potenciómetro.

#### **Método para valoración del cianuro libre con nitrato de plata.**

Consiste en la valoración de un volumen conocido de muestra con una solución estándar de nitrato de plata, para formar el complejo soluble  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .

En cuanto se haya complejado todo el ión cianuro presente y exista un pequeño exceso de  $\text{Ag}^+$  añadido, este exceso es detectado por el indicador yoduro de potasio, sensible a la plata, que vira inmediatamente de color amarillo a color salmón. Se recomienda que si el contenido en cianuro libre de la solución es inferior a 10 mg/l, se proceda con un análisis colorimétrico o potenciométrico. La muestra debe estar preservada a valores elevados de pH para asegurar que todo el cianuro libre presente se encuentre en forma iónica. Manteniendo esta precaución, el método se considera libre de interferencias.

#### **3. Procedimiento.**

Etapa 1. Colecta de muestra de efluente sólido (pasivo minero ambiental) con cianuro.

- Actividad 1. Solicitud de autorización para la utilización del efluente con cianuro de la zona minera el caraqueño donde se encuentran agricultores en la zona de accesibilidad.
- Actividad 2. Obtención del pasivo minero ambiental (relaves abandonados)

Los pasivos se colectan en sacos de plástico de la planta artesanal instalada en el valle del caraqueño, zona donde se detectaron que en un tiempo realizaban actividades mineras de explotación y beneficio, ubicado en la provincia de Barranca de la región de Lima. Las muestras se llevarán al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Materiales laboratorio metalurgia extractiva de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión. Huacho para los análisis químicos y a laboratorios en la ciudad de Lima para su respectiva contrastación.

Etapas 2. Identificar y determinar los acondicionadores para los tratamientos del efluente sólidos con cianuro.

- Actividad 1. Se identificará los acondicionadores orgánicos (compost, roca fosfórica, azúcar (sacarosa), y de los acondicionadores inorgánicos (cloruro de potasio, sulfato de amonio, cloruro de sodio) que se comprarán en el mercado local, los lodos activados se conseguirán de una laguna de oxidación de la localidad.

Etapas 3. Evaluación inicial del efluente.

- Actividad 1. Análisis químico inicial del efluente sólido o relave.

Se determinará el pH y el contenido cianuro (mg /l) del relave.



3.NaCl	0.5 g/l					
4. Sacarosa	2.2 g/l					
5.Cloruro de potasio	0.84 g/l					

- (1) pH: Se ajusta a  $7,0 \pm 2$  con HCl o  $H_3PO_4$  y NaOH, antes de adicionar el lodo activado o compost.
- (2) Se incuba con agitador rotatorio a 150 rpm por 72 h. y airear con un aireador para pecera a una temperatura de  $30 \pm 2$  ° C
- (3) Determinación de contenido de cianuro (mg /l) del efluente a las 16, 40 y 72 horas y el pH al inicio y final del experimento

No se identificará las bacterias del consorcio de bacterias que bio-degradan el cianuro

#### 5. Establecimiento de la mejor metodología de biodegradación del cianuro.

- Actividad 1. Determinación de la eficiencia de degradación del cianuro.

La eficiencia de degradación del cianuro de cada tratamiento se expresará en términos de porcentaje total degradado de cianuro por hora. Velocidad de reacción y velocidad constante de primer orden para la biodegradación del cianuro se calcula experimentalmente utilizando la ecuación 1 y 2 (Sellers, 1999).

$$\Delta C / \Delta t = k C \dots\dots\dots 1$$

$$\ln C_t - \ln C_o = - k t \mu \dots\dots\dots 2$$

Donde, C = concentración del cianuro (mg/l).

$t$  = tiempo (h).

$k$  = velocidad de reacción / velocidad constante de primer orden (h-1).

$C_0$  = concentración inicial del cianuro (mg/l).

$C_t$  = concentración del cianuro al tiempo  $t$ .

- Actividad 2. Establecimiento del mejor del tratamiento del efluente:

Después del procesamiento y análisis de los datos se establecerá el mejor tratamiento.

Etapa 6. Comprobación ambiental del mejor tratamiento del pasivo minero o efluente solido con cianuro.

Siembra de plantas como molle o tara. Con los resultados del mejor tratamiento se tratará un volumen de efluente solido con cianuro, el que se utilizará para la siembra de plantaciones el sistema los acondicionadores de sustrato con sales minerales y otros en el que se evaluará comparándola con una siembra convencional de plantas con raíces profundas.



*Figura 3.* Acondicionamiento de consorcio de microorganismos extraídos del lodo activado a incubados a las temperaturas de 30 ° C

## CAPITULO IV:

### RESULTADOS

#### Presentación de los resultados.

En el cuadro N° 2 se muestra la caracterización química del efluente minero: siendo la concentración total de cianuro de 184 mg/l, a un pH 8,8, y la concentración de metales pesados como: Cobre 68,5 mg/l, Cadmio 0,51 mg/l, Arsénico 4,51 mg/l y Oro 0,05 mg/l.

**Tabla 2**

*Características químicas del efluente minero.*

Cianuro(mg/l)	pH	Cobre (mg/l)	Cadmio (mg/l)	Arsénico (mg/l)	Oro (mg/l)
184	8,8	68,5	0,51	4,51	0,05

La tabla 2 muestran los resultados correspondiente a los tratamientos experimentales de degradación del cianuro: para los tratamientos 1 y 2 se utilizó el consorcio de microorganismos extraídos del lodo activado a incubados a las temperaturas de 30 °C y la ambiental que fue de (20+- 2), cuando se terminó de agregar los acondicionadores el pH del efluente para ambos tratamientos vario de 8,8 a 7,1 y el pH final experimental para el efluente fue de 7,3 y 7,4, el contenido de cianuro encontrado a las 48 horas de tratamiento fueron de 67 y 68 mg/l, los porcentaje de degradación de 63.59 % (117 mg/l) y 63.05% (116 mg/l), la velocidad de reacción de 1,4101 mg/l/h y 1,4102 mg/l/h y la constante de reacción de 0,02104 hr y 0,02073hr. Para los tratamientos 3 y 4 se utilizó el consorcio de microorganismos extraídos del compost a incubados a las temperaturas de 30 °C y la ambiental que fue de (20+- 2), cuando se terminó de agregar los acondicionadores el pH del efluente para ambos

tratamientos vario de 8,8 a 7,1 y el pH final experimental para ambos fue de 7,2, el contenido de cianuro encontrado a las 48 horas de tratamiento fueron de 54 y 71 mg/l, los porcentajes de degradación fue de 70.6% (130 mg/l) y 61.42% (113 mg/l), la velocidad de reacción de 1.3792 mg/l/h y 1,4084 mg/l/h y la constante de reacción de 0.02554 hr y 0,0198 hr. respectivamente.

**Tabla 3**

*Degradación experimental del cianuro*

Componente	Tratamiento 1	Tratamiento 2	Tratamiento 3	Tratamiento 4
	lodo activado	lodo activado	compost	Compost
Temperatura °C	30	Ambiente 20± 2	30	Ambiente 20± 2
pH del efluente	8,8	8,8	8,8	8,8
pH experimental inicial	7,1	7,1	7,1	7,1
pH experimental final	7,3	7,4	7,2	7,2
Contenido inicial de cianuro mg/l	184	184	184	184
Contenido de cianuro a las 48 horas mg/l	67	68	54	71
Cianuro degradado a las 48 horas mg/l	117	116	130	113
% degradación de cianuro en 48 horas	63,59	63,05	70,66	61,42
Velocidad de reacción (mg/l/h)	1.4101	1.4102	1.3792	1.4084
Constante de reacción ( hr)	0.02104	0.02073	0.02554	0.0198

La tabla 3 se muestran los resultados del tratamiento teórico y experimental de degradación de cianuro a las 24, 48, 72 y 112 horas, en el experimental vario la concentración inicial del cianuro a las 24 horas de 184 mg/l a 100 mg/l, la velocidad de reacción de 2,54200 mg/l/h y

la constante de reacción de 0,02542 hr; a las 48 horas a 54 mg/l, la velocidad de reacción de 1,37920 mg/l/h y la constante de reacción de 0,02554 hr; a las 72 horas a 50 mg/l la velocidad de reacción de 0,90480 mg/l/h y la constante de reacción de 0,01810 hr y a las 112 horas a 10 mg/l, la velocidad de reacción de 0,26003 mg/l/h y la constante de reacción de 0,02600 hr. En la degradación teórica se ha tomado la vvelocidad de reacción de 2,708 (mg/l/h) y la cconstante de reacción 0,0255 (hr) del tratamiento 3 obtenido a las 48 horas que se mantiene en todo el proceso, a las 24 horas la concentración teórica del cianuro variara a 119 mg/l, a las 48 horas a 54 mg/l y a las 68 horas se degradara todo el cianuro.

**Tabla 4**

*Degradación teórica y experimental del cianuro*

	<b>Tiempo</b>	<b>0</b>	<b>24</b>	<b>48</b>	<b>72</b>	<b>112</b>
Experimental	Concentración (CN) mg/l	184	100	54	50	10
	Velocidad de reacción (mg/l/h)	0	2,54200	1.37920	0,90480	0,26003
	Constante de reacción (hr)	0	0,02542	0,02554	0,01810	0,02600
Teórico	Concentración (CN) mg/l	184	119	54	0 a las 68 horas	
	Velocidad de reacción (mg/l/h) y la cconstante de reacción (hr)	2,708 (mg/l/h) y la cconstante de reacción 0,0255 (hr)				
Es la misma para todo el proceso						

La tabla 4 nos muestra la variación de la concentración del cianuro teórico (mg/l) versus la concentración del cianuro experimental de cero a 112 horas.

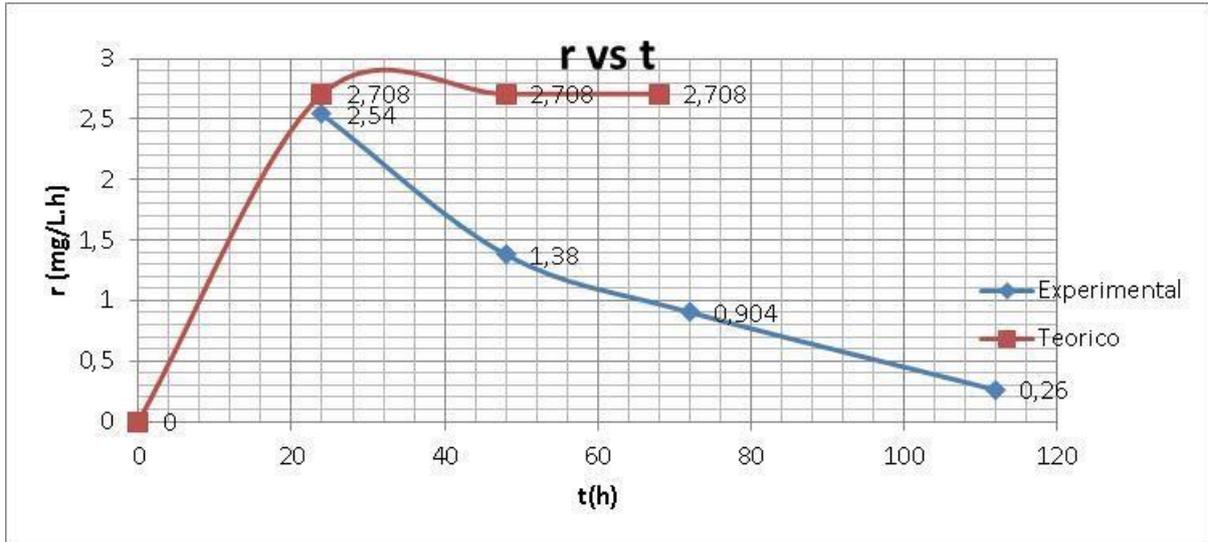


Figura 4. Velocidad de reacción teórica y experimental

## CAPITULO V: DISCUSIÓN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. Discusión

#### **Aislamiento de consorcio de microorganismos degradantes de cianuro. (Cuadro N° 2)**

La concentración de cianuro (184 mg/l) en el efluente, y su efecto toxico de inhibir enzimas de la respiración celular como la citocromo oxidasa, selecciono a los microorganismos de los lodos activados y del compost que tienen sistemas enzimáticos específicos que utilizan al cianuro y/o los compuestos de cianuro como fuente de carbono y nitrógeno, como la cianuro hidratasa que convierte al cianuro en formamida, que finalmente es convertida a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y amoniacó (NH<sub>3</sub>), la beta-cianoalamina y/o el cianuro monooxidasa que lo biodegradan a otras sustancias más simples que no contaminan o transformarlo directamente por medio de la cianuro dioxigenasa a CO<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub> (14). (*Guerrero, J. 2004; Deloya, A. 2012*).

#### **Factores que influyen en la biodegradación del cianuro (Cuadro N°2 y N°3).**

Se comprobó el aislamiento de consorcio de microorganismos del compost y lodo activado mediante la biodegradación del cianuro que paso de una concentración inicial 184 mg/ml a las 48 horas de incubación a pH 7,1, siendo mejor a la temperatura de 30± 2 ° C con el compost 70,66 % (130 mg/l) que el 63,59 % (117 mg/l) del lodo activado, a la temperatura ambiental de 20± 2 ° C, con el lodo activado fue de 63,05 % (116 mg/l) y con el compost 61,42 % (113 mg/l), en ambos consorcios aislados la temperatura afecto

la velocidad de reacción, para el compost 2,708 y 2,354 (mg/l/h) y el lodo activado 2,437 y 2,416 (mg/l/h).

El pH del efluente es un parámetro que influye en la biodegradación del cianuro y de compuestos de cianuro, dependiendo del pH del medio en el que se encuentren. El cianuro con pH alcalino predomina la forma soluble, mientras que con un pH neutro y ácido predomina la forma gaseosa y el ácido cianhídrico (*Blanco, D. 2001*). La biodegradación del cianuro mejora a valores alcalinos que cesan completamente a pH 11.4 (*Logsdon, M. 2001*), en la biodegradación del tiocianato a las 48 horas a 30 °C a pH 5 fue de 35.3 % (17,650 mg/l), a pH 7,0 (> 99,9 %), y a pH 9,5 fue de 56,9% (28,450 mg/l) (*Patil, Y. y Paknikar R. ,2013*), los microorganismos que viven en contacto con efluentes líquidos, tienen el principio físico químico de la homeostasis que se ve afectado por el pH, cuando este tiende a ser mas ácido o alcalino afecta la integridad de la pared y membrana celular hasta desnaturalizarlas y destruyendo al consorcio de microorganismos (*Guerrero, J. 2004; Deloya, A. 2012* ). La temperatura del efluente también influye en la biodegradación del cianuro y de compuestos del cianuro, como la de biodegradación del tiocianato a las 48 horas a pH 7,0 a la temperatura de 10 ° C fue 16,3%, a 20 ° C fue 51,8%, a 30 ° C fue > 99,9 % y a 37 ° C de 36,3% (*Patil, Y. y Paknikar R. ,2013*). Los experimentos también demostraron que el pH de la solución se mantuvo sin cambios significativos después de la biodegradación del cianuro (lodo activado de 7,1 a 7,3 y 7,4. Compost de 7,1 a 7,2), esto puede ser tal vez debido a la formación de amoníaco como uno de los subproductos de la biodegradación del cianuro y del tiocianato y al nitrato por la nitrificación biológica del amoníaco, que neutralizan los ácidos carboxílicos acumulados en el medio. Estos resultados corroboran los

estudios realizados por otros investigadores sobre biodegradación / bio-detoxificación del cianuro libre (*Babu et al., 1993*) y de metal -cianuros (*Patil y Paknikar, 2000 b*).

Los cambios de temperatura mayor del rango óptimo afecta la integridad de la pared y membrana celular hasta desnaturalizarlas, las enzimas encargadas de la biodegradación del cianuro y de compuestos del cianuro son proteínas termolábiles, que fuera de ese rango van disminuyendo su efectividad hasta desnaturalizarse y cesar su actividad, después afecta el resto de estructuras celulares, a temperaturas más bajas del rango óptimo, afecta la funcionalidad de la pared y membrana celular sin desnaturalizarlas, las enzimas van disminuyendo su efectividad hasta cesar su actividad sin desnaturalizarse (*Guerrero, J. 2004; Atlas, R.M. 1997* ).

### **Impacto de cationes y aniones en la degradación del cianuro. (Cuadro N°2 y N°3)**

Diversos cationes y aniones metálicos están normalmente presentes en los diversos efluentes industriales. En el efluente minero se comprobó la presencia de algunos de los cationes como el cobre (68,5 mg/l), cadmio (0,51 mg/l), arsénico (4,51 mg/l), oro (0,05 mg/l) y aniones que se agregaron en la biodegradación de cianuro como sulfatos, cloruros y fosfatos. La biodegradación del cianuro no se ve afectada en presencia de cobre y oro, en cambio en la presencia de iones libres de arsénico y cadmio la eficiencia se puede reducir entre 30 y 45% e interactuar con el ión cianuro del cianuro libre que tiene una gran tendencia a actuar como un ligando y por lo tanto se pueden encontrarlos asociados con complejos-metal (*Patil, Y. y Paknikar R. ,2013*). Complejos de cianuro con diferentes metales tienen una amplia variedad estabildades dependiendo de los estados de oxidación del metal (*Cotton y Wilkinson, 1972*). Los aniones como sulfatos y cloruros no tienen mucho impacto negativo, en cambio el fosfato si tiene un impacto

positivo en la biodegradación del cianuro (*Patil, 2008<sup>a</sup>*), el azufre de los sulfatos puede reaccionar con el cianuro y formar tiocianato y ser biodegradado por bacterias heterotróficas a dióxido de carbono y amoníaco por una enzima inducible a través de la vía del cianato; mientras que el resto de azufre se hidroliza a sulfuro, que además se oxida a tetratos a través de la formación de tiosulfatos (*Stratford et al, 1994*).

### **La degradación del cianuro por el consorcio de microorganismos.**

Las velocidades de reacción obtenidas para el compost 1,3793 (mg/l/h) y 1.4084 (mg/l/h) y el lodo activado 1,4101 (mg/l/h) y 1,4102 (mg/l/h) y las constantes de la reacción para el compost 0,02554 y 0,0198 hr y del lodo activado 0,02104 y 0,02073 hr., comprueban que la degradación del cianuro se debió al consorcio de microorganismos aislados del lodo activado y del compost, y posterior crecimiento poblacional, que se logró con el tratamiento del efluente con un pH adecuado de 7,1, a las temperaturas de  $30 \pm 2$  ° C y  $20 \pm 2$  ° C y los nutrientes agregados en la relación C/N de 10 para obtener el patrón de crecimiento diauxico del consorcio con la presencia de dos compuestos de nitrógeno (cianuro y sulfato de amonio) junto con una fuente de carbono (sacarosa). El sulfato de amonio, el fosfato (roca fosfórica), el NaCl, la sacarosa y el cloruro de potasio actúan como sustrato de crecimiento del consorcio para lograr una densidad celular inicial que debe ser aproximadamente de  $10^8$  células / ml y consumir totalmente el sulfato de amonio, para que en la segunda fase del proceso se complete la biodegradación del cianuro con una eficiencia mayor al 99,9 % (*Patil, Y. y Paknikar, R. ,2013*) (Ver cuadro N°3).

En los resultados teóricos del tratamiento racional de degradación del cianuro, la velocidad de reacción (2,708) mg/l/h y la constante de reacción (0,0255) hr no varían,

la disminución del contenido de cianuro (184, 119, 54, 0 mg/l) del medio es continuo, uniforme y constante, en el experimental es variable la velocidad de reacción. (2,54200), (1,37920), (0,90480), (0,26003) mg/l/h, la constante de reacción (0,02542), (0,02554), (0,01810), (0,02600) hr, la degradación y la disminución del contenido de cianuro (184, 100, 54, 50, 10 mg/l) del medio, mostrando un comportamiento gaussianos, donde el proceso casi se detiene (velocidad de reacción (0,90480) mg/l/h, la constante de reacción (0,01810) hr) y el consumo de cianuro fue debido a que la aplicabilidad del proceso para efluentes reales se complica porque los efluentes contienen una variedad de otros contaminantes que puedan interferir con o prolongar el proceso, solo requiriendo más tiempo en comparación con soluciones sintéticas o procesos teorizados (*Patil, Y. y Paknikar R. ,2013; Deloya, A. 2012*) (Ver cuadro N°4 y figura 3 y 4a).

Como resultado de esta aplicación de la tecnología “Manci” utilizada, se procedió a pilotear con los relaves encontrados en la zona del caraqueño, efluente solido abandonados por la minería informal localizados en provincia de barranca.

Dando como resultado final la fertilización de los suelos contaminados, agregando al sustrato micronutrientes como los quelatos metálicos que son iones de metal de Cu, Zn, Ca. Etc.

La utilización de molle y tara como plantas han dado como resultado el crecimiento optimo, logrando así remediar el suelo contaminado, por lo que podemos manifestar que esta tecnología si funciona.

Ponemos la evidencia y la comprobación con el panel fotográfico en anexos de la presente tesis.

## 5.2. Conclusiones

- La concentración de cianuro (184 mg/ml) en el efluente, selecciono a los microorganismos de los lodos activados y del compost que degradan el cianuro.
- A un pH adecuado de 7,1 a las temperaturas de  $30 \pm 2$  ° C y temperatura ambiental de  $20 \pm 2$  ° C y los acondicionadores adicionados al efluente permitieron el crecimiento y desarrollo poblacional del consorcio de microorganismos aislados del lodo activado y del compost que degradan el cianuro.
- Se comprobó la degradación del cianuro por los microorganismos seleccionados de los lodos activados y del compost.
- No se encontró diferencias significativas en la degradación del cianuro por los microorganismos seleccionados de los lodos activados y del compost, al igual que el pH en los diferentes tratamientos.
- La degradación experimental del cianuro muestra un comportamiento gaussiano para procesos cerrados, encontrándose diferencias significativas en el tiempo de la biodegradación del cianuro teórico versus el experimental.
- Los resultados obtenidos demuestran que el proceso del tratamiento racional del cianuro del efluente de la minería aurífera desarrollado en el presente trabajo es altamente eficiente y completamente seguro.
- El proceso del tratamiento racional del cianuro del efluente de la minería aurífera desarrollado podría tener las siguientes ventajas: (1) No hay generación de lodos; (2) Los reactivos utilizados se encuentran en el mercado local y son económicamente alcanzables para los mineros artesanales que trabajan mineral aurífero; (3) Requiere

muy poca o ninguna un ajuste de pH; (4) El proceso podría ser fácil de operar y mantener.

### **5.3. Recomendaciones.**

- Continuar con esta investigación a nivel piloto en la misma zona de existencia de los pasivos ambientales mineros.
- Continuar con esta investigación con otros acondicionadores que se encuentran en el mercado local y son económicamente alcanzables.
- Caracterizar los sustratos para conocer la sostenibilidad en el crecimiento de plantas que se encuentran en las zonas de actividad minera donde utilizan cianuros de sodio.
- Utilizar plantas acuáticas para la Fito extracción de metales pesados y cianuros tóxicos de los efluentes líquidos de las plantas de procesamiento de minerales de oro.

**CAPITULO VI:**  
**FUENTES DE INFORMACIÓN**

**6.1. Fuentes Bibliográficas**

Atlas, R.M. (1997) *Principles of Microbiology*, McGraw-Hill, New York.

Babu, G.R.V., Wolfram, J.H. and Chapatwala, K.D. 1993. Degradation of Inorganic Cyanides by Immobilised *Pseudomonas putida* Cells, In: Torma, A.E., Apel, M.L. and Brierley, C.L. eds., *Biohydrometallurgical Technologies*, The Minerals Metals and Materials Society, Warrendale, PA, Vol. II, pp. 159-165.

Bonan, A.; Teixeira, L. A. C. Y Kohler, H. M. 1994. 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. 1, p. 357-368.

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.

Botz, M.M., 2001. Overview of Cyanide Treatment Methods. *Mining. Environmental Management*, Mining Journal Ltd., London, UK, p. 28-30.

Chatwin, T.D., 1990: *Cyanide attenuation/degradation in soil*. Final report:

Resource Recovery and Conservation Company, Salt Lake City, Utah.

Garrison, R.L., Mauk, C.E. y H.W. Prengle, 1975. *Advanced ozone oxidation systems for complexes cyanides*. En: Rice, R. G. y Browning, M. E. (Eds), Ozone for water and wastewater treatment, Int. Ozone Assoc., Cleveland (Ohio).

Heltz, G.R., Zepp, R.G. and Crosby, D.G. 1994. *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, LA,

Higgs, T.W., 1992: *Technical Guide for the Environmental Management of Cyanide in Mining*, British Columbia Technical and Research Committee on Reclamation, Cyanide Sub-Committee. ASL Laboratories Ltd, and GormelyProcess Engineering.

Marsden, J. y House, I. 1993. *The chemistry of gold extraction*. Ed. Ellis Horwood.

Menne, D.M., 1997. *Managing Cyanides in Waste Discharges*  
<http://users.wantree.com.au/~menne/cnmanage.htm>.

Mudder, T.I. and Whitlock, J.L. (1984) Biological treatment of cyanidation waste waters. *Minerals and Metallurgical Processing*, pp. 161-165.

Nava, F., Soto H and Jara, J. 1993. Oxidation-Precipitation Method to Treat Cyanide Effluents, In: J.B. Hiskey and G.W. Warren 1993 (Eds.), *Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Innovation*, Proc. Milton E. Wadsworth International Symp., SME, Littleton, CO, , pp. 1199-1212.

Patil Y.B. (1999) *Studies on Biological Detoxification of Metal-Cyanide Containing Industrial Effluents*, Ph.D. Thesis, University of Pune, Pune, India.

- Patil YB and Paknikar KM (2000b) Biodegradation of silver-cyanide from electroplating industry wastewater. *Letters in Applied Microbiology* 30: 33-37.
- Patil Yogesh B (2006) Isolation of thiocyanate degrading chemoheterotrophic bacterial consortium. *Nature Environment and Pollution Technology* 5(1): 135-138.
- Patil Yogesh B (2008a) Biodegradation of thiocyanate from aqueous waste by a mixed bacterial community. *Research Journal of Chemistry and Environment* 12(1): 69-75.
- Patil Yogesh B (2008b) Thiocyanate degradation by pure and mixed bacterial cultures. *Bioinfolet* 5(3): 308-309.
- Patil Yogesh B (2011) Utilization of thiocyanate (SCN-) by a metabolically active bacterial consortium as the sole source of nitrogen. *International Journal of Chemical, Environmental & Pharmaceutical Research*, 2: 44-48.
- Patil, Yogesh B., 2013. Development of a Bioremediation Technology for the Removal of Thiocyanate from Aqueous Industrial Wastes Using Metabolically Active Microorganisms. Symbiosis Institute of Research and Innovation (SIRI), Symbiosis International University (SIU), Lavale, Pune, Maharashtra, India
- Sellers, K. 1999. *Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation*. Lewis Publishers, Washington, DC.
- Sorokin Dimitry Y., Tourova, Tatyana P., Lysenko, Anatoly M. and Kuenan, J. Gigs. (2001) Microbial thiocyanate utilization under highly alkaline conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 67(2): 528-538.

- Stratford, J., Dias, A.E.X.O and Knowles, C.J. (1994). The utilization of thiocyanate as a nitrogen source by a heterotrophic bacterium: the degradative pathway involves formation of ammonia and tetrathionate, *Microbiology* 140: 2657-2662.
- Smith, A., y Mudder, T. 1991. The chemistry and treatment of cyanidation wastes. London, England: Mining Journal Books Limited.
- Venkatadri, R. and Peters, R.W. 1993. Chemical Oxidation Technologies; Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide- Assisted Photocatalysis, *Haz. Waste Haz. Mat.*, 10 :107-149
- Wood, A.P., Kelly, D.P., McDonald, I.R., Jordan, S.L., Morgan, T.D., Khan, S., Murell, J.C. and Borodina, E., (1998) A novel pink-pigmented facultative methylotroph, *Methylobacterium thiocyanatum* sp. nov., capable of growth on thiocyanate as sole nitrogen source. *Arch. Microbiol.*, 169, 148-158.
- Young, C.A. y Jordan, T.S. 2000. Cyanide remediation; current and past technologies. Proceedings of the 10th annual Conference on Hazardous. Waste Research, 104-129.
- Young, C.A., Cashin, S.P. y 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.
- 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.

Young, C.A. y Cashin, S.P.

1996. *Photolytic remediation of free and metal-complexed cyanides*. Presentación en el SME Annual Meeting, Phoenix (Arizona)

## ANEXOS

Panel fotografico del proyecto .



Foto 1.- Pasivos ambientales mineros de la zona el Caraqueño Barranca. relaves de cianuración de minerales de oro



Foto 2.-Muestreo de los Pasivos Ambientales para el Tratamiento.



Foto 3.- Acondicionamiento de los pasivos y materia orgánica con consorcio microorganismos aislados de lodos activados y campos.



Foto 4.- Regulación de contenido de agua del sustrato.



Foto 5.- Sales para el sustrato



Foto 6.- Sustrato finalizado para a la utilización con plantas de molle y tara.



Foto 7.- Plantacion de tara y molle con el sustrato tratado.



Foto 7.- Crecimiento de plantas molle y tara en relaves tratados de pasivos minero.