

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADO:

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON CIANURO

PRESENTADO POR:

FERNANDO AGUILAR ROCA

ASESOR:

CHRISTIAN JACINTO HERNÁNDEZ

LIMA – PERÚ

2011

ÍNDICE

PRÓLOGO	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 1 QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE CIANURO	4
1.1 Cianuro y Complejos de Cianuro	4
1.2 El Cianuro en Solución	5
1.2.1 Cianuro Libre	5
1.2.2 Cianuros Simples	7
1.2.3 Complejos de Cianuro	9
1.3 Compuestos Derivados del Cianuro	12
1.3.1 Cianato	12
1.3.2 Tiocianato	13
CAPÍTULO 2 MÉTODOS DE DETOXIFICACIÓN	15
2.1 Degradación Natural	16
2.1.1 Volatilización	18
2.1.2 Oxidación	19

2.1.3 Adsorción por diversas fases minerales	20
2.1.4 Degradación Fotolítica	20
2.1.5 Otros Mecanismos Naturales	22
2.2 Conversión de Formas Tóxicas a Formas Menos tóxicas	23
2.2.1 Formación de Complejos	24
2.2.2 Oxidación de Fases Cianuradas	25
2.2.2.1 Oxidación por Peróxido de Hidrógeno	25
2.2.2.2 Peroxidación Fotolítica	28
2.2.2.3 Oxidación por Dióxido de Azufre y Aire	30
2.2.2.4 Oxidación por Hipoclorito o Clorinación Alcalina	33
2.2.2.5 Oxidación por Ozono	35
2.2.2.6 Ozonación Fotolítica	36
2.2.2.7 Oxidación con Ácido de Caro	37
2.2.2.8 Oxidación Biológica Asistida	38
2.3 Extracción de los Productos Tóxicos de la Solución	40
2.3.1 Membranas	40
2.3.2 Métodos de Adsorción	41
2.3.3 Extracción mediante Solventes	42
2.4 Regeneración de Cianuro	43

2.4.1 Proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración para la Recuperación del Cianuro.....	43
CAPÍTULO 3 APLICACIÓN EN UN ESTUDIO DE INVESTIGACIÓN.....	48
CONCLUSIONES.....	53
APÉNDICE A ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN.....	54
APÉNDICE B GLOSARIO	61
BIBLIOGRAFÍA.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Fig. 1.1 Concentraciones en equilibrio a 20 °C de CN^- y de HCN en función del pH.....	6
Fig. 2.1 Procesos de degradación de los compuestos cianurados.....	17
Fig. 2.2 Diagrama de flujo del proceso de oxidación por peróxido de hidrógeno.....	28
Fig. 2.3 Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO.....	31
Fig. 2.4 Diagrama de flujo del proceso INCO	32
Fig. 2.5 Diagrama de flujo del proceso AVR	45
Fig. 3.1 Velocidad inicial de eliminación de cianuro para diferentes relaciones molares iniciales.....	49
Fig. 3.2 Efecto del pH.....	50
Fig. 3.3 Efecto de la dosis de AC - CuO	50
Fig. 3.4 Efecto de la temperatura.....	51
Fig. 3.5 Reutilización de la AC – CuO.....	52
Tabla 1.1 Constantes de formación de los cianuros metálicos más habituales	11
Tabla 2.1 Comparación de los principales métodos de oxidación.....	47

PRÓLOGO

El presente trabajo "Tratamiento de aguas contaminadas con cianuro" se divide en tres partes: química del contaminante, procesos de descontaminación estudiados y un procedimiento basado en una investigación reciente.

(I) Principales propiedades físico-químicas del ion cianuro y de sus principales compuestos, cianuros simples o complejos, en medio acuoso.

(II) Métodos y procesos que existen para la descontaminación de efluentes cianurados, tanto los que se dan de forma natural (degradación natural) entre los cuales están:

- Volatilización,
- Oxidación,
- Adsorción por diversas fases minerales,
- Degradación fotolítica.

Así como los que se dan de forma sintética, es decir por intervención del hombre:

- Conversión de formas tóxicas a formas menos tóxicas,
- Extracción de los productos tóxicos de la solución,
- Regeneración de cianuro.

(III) Descripción de un proceso publicado recientemente en un artículo de investigación sobre la descontaminación de aguas que contienen cianuro, el cual se fundamenta en la conversión de cianuro a cianato mediante oxidación con H_2O_2 catalizado con carbón activado impregnado de cobre; siendo éste estudio aplicado hasta el momento solo para cianuro libre.

OBJETIVOS

- Estudiar los diversos métodos y procesos que existen para detoxificar las aguas contaminadas con cianuro.
- Describir un proceso de eliminación de cianuro en estudio, publicado como artículo de investigación.

CAPÍTULO 1

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE CIANURO

1.1 Cianuro y Complejos de Cianuro^{[3],[7],[8]}

El término “cianuro” sirve para designar a una familia de compuestos químicos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple.

Los cianuros forman fácilmente complejos con el Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} en solución acuosa y con la mayoría de los metales de transición de los grupos “d”.

El cianuro forma complejos estables con metales de estados de oxidación II y III ligándose por el átomo de carbono. La estabilidad de estos complejos se debe a la nucleofilidad del cianuro sobre los metales de transición, ya que aunque presenta orbitales π^* (es decir comportamiento π aceptor) produce poca retrodonación, esto debido a la repulsión sobre los electrones provenientes del metal.

Debido a sus propiedades químicas, el cianuro es importante para la industria; su interés industrial deriva de que es un fuerte agente “ligante” capaz de formar compuestos metálicos estables con casi cualquier metal pesado en bajas concentraciones.

1.2 El Cianuro en Solución

En los efluentes de un proceso de cianuración pueden estar presentes tres tipos principales de compuestos: cianuro libre, cianuros simples y cianuros complejos. Juntos, los tres tipos de compuestos constituyen el denominado "cianuro total". El conocimiento de sus propiedades físico-químicas y de su comportamiento en solución es clave para comprender su importancia respecto de la seguridad y el medioambiente.

En las siguientes secciones se revisan las propiedades químicas de los compuestos de cianuro que clásicamente se presentan en solución en los efluentes de los procesos de cianuración.

1.2.1 Cianuro Libre

Es el término utilizado para describir tanto al ión cianuro (CN^-) que se disuelve en el agua del proceso, como al ácido cianhídrico (HCN) que se forma en la solución. En los procesos de cianuración mineros, las briquetas⁽⁴⁾ sólidas de cianuro de sodio se disuelven en el agua formando Na^+ y CN^- . El ión cianuro se puede combinar luego con el ión hidrógeno para formar HCN molecular, según la reacción:



$$\text{Log } K_e = 9.36 \text{ a } 20^\circ\text{C}$$

La medida en que esta reacción se desplace a uno u otro lado depende casi exclusivamente del pH de la solución. Si el pH no es muy elevado, la concentración de protones (H^+) en el agua será importante y la reacción (1) se encontrará desplazada a la derecha, según la figura 1.1, y de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Así, a valores de pH bajos, predominará el ácido cianhídrico (fase estable) sobre el ión cianuro. En cambio, si el pH es elevado, la concentración de protones será pequeña y la reacción (1) estará desplazada hacia la izquierda, predominando entonces la forma iónica. En

condiciones normales de temperatura (20°C) y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.4. Las proporciones relativas de ambos compuestos en función del pH quedan reflejadas en la siguiente gráfica:

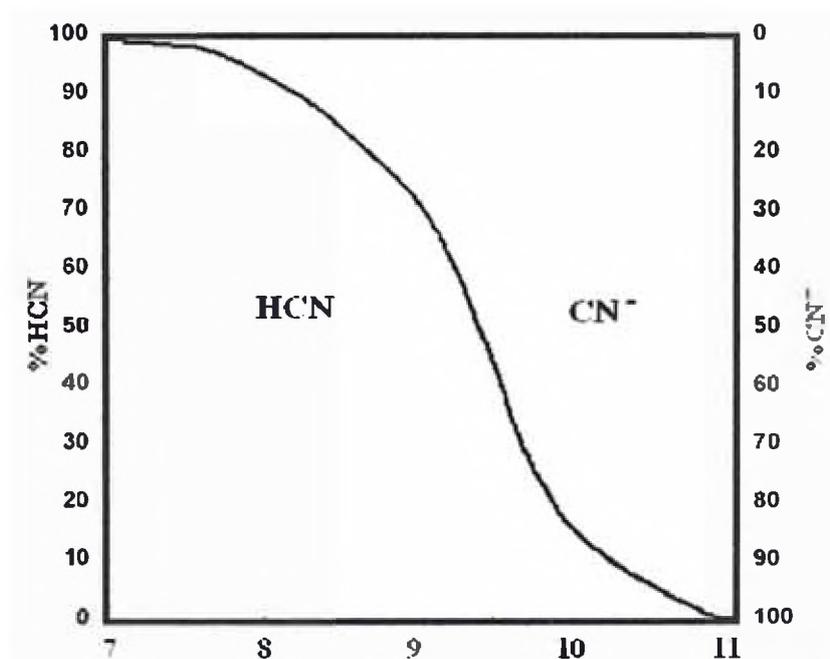


Fig. 1.1 Concentraciones en equilibrio a 20 °C de CN^- y de HCN en función del pH.^[11]

El HCN (que se encuentra en estado líquido a temperaturas menores a 25.7 °C) es volátil a partir de soluciones acuosas, razón por la cual los procesos de cianuración deben operar a valores de pH elevados; de otra forma, su reactivo ligante (CN^-) se perdería por volatilización en forma de $\text{HCN}_{(g)}$ (esto debido a que a pH bajos la ecuación (1) se desplaza hacia la derecha formando como consecuencia más HCN que se podría volatilizar), ya que el punto de ebullición del ácido cianhídrico es de 25.7°C y posee una elevada presión de vapor (100 KPa a 25°C). Por ejemplo en plantas de extracción de oro, los operadores mantienen el pH de la solución a valores cercanos a 10.5 agregando con el fin de impedir la volatilización. Esto preserva el cianuro en el sistema de extracción de oro, donde es

necesario y, al mismo tiempo, limita el riesgo de inhalación por parte de los trabajadores de altas concentraciones de HCN gaseoso en un espacio cerrado.

Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante procesos de tratamiento relativamente sencillos y mecanismos naturales de atenuación.

El cianuro libre no es persistente en la mayoría de las aguas continentales porque el pH de dichas aguas generalmente es lo bastante bajo, como para que el HCN se volatilice y disperse. La volatilidad del cianuro de hidrógeno y su posterior transformación en compuestos benignos (siendo los productos intermedios muy poco tóxicos) en el aire son importantes porque actúan como un mecanismo natural que controla las concentraciones de cianuro libre en los efluentes residuales y de los procesos en las minas, los cuales estiman que un 90% de la pérdida de cianuro en balsas de estériles⁽³⁾ es debido a la volatilización del HCN, proceso para el que sugiere una cinética de primer orden. Los procesos naturales pueden reducir por sí solos a valores muy bajos la concentración de cianuro libre de las soluciones en lugares al aire libre en las instalaciones de producción de oro, tales como balsas de estériles, a menudo a niveles por debajo de lo establecido en los reglamentos o incluso por debajo de los límites de detección, siempre que la atenuación natural disponga de tiempo para hacerse efectiva y las condiciones climáticas del emplazamiento sean adecuadas.^[11]

1.2.2 Cianuros Simples

Tienen como fórmula general: $M(CN)_x$, dependiendo de qué metal sea "M" se clasifican en:

a) Cianuros Alcalinos Simples:

Se denominan así a las diferentes sales que se disuelven completamente en solución, liberando el correspondiente catión alcalino y iones cianuro, según la siguiente reacción:



donde "M" representa un álcali cualquiera, siendo los más comunes el Na, el K y el Ca.

Luego el ión CN^- liberado podrá reaccionar con el disolvente para formar HCN, en función del pH de la solución. Los compuestos cianurados simples no poseen carga eléctrica (las cargas positivas del álcali son igual en número al número de iones cianuro necesarios para formar la molécula) y pueden existir en forma sólida. Estos compuestos son muy solubles en agua, siendo su disociación completa e instantánea al entrar en solución (la constante de hidrólisis para el cianuro de sodio es de 2.29×10^{-5} a $20^\circ C$).

De especial consideración resulta en este estudio el cianuro de sodio (NaCN), al ser el compuesto utilizado más comúnmente como materia prima para la obtención del ión cianuro en las plantas de cianuración.

Los cianuros alcalinos son estables, incluso a temperaturas moderadamente elevadas, siempre en ausencia de aire, CO_2 y/o humedad. Cabe destacar que, en aire húmedo, incluso a temperatura ambiente, los cianuros alcalinos son lentamente descompuestos según la reacción (3), para producir ácido cianhídrico, lo que puede dar lugar a posibles envenenamientos durante la manipulación del cianuro alcalino.



Para reducir riesgos y facilitar la manipulación, el cianuro alcalino se suele proporcionar con una pequeña cantidad de hidróxido alcalino (generalmente, cal apagada), que es muy ávido por el CO_2 para formar carbonato y agua.

b) Cianuros Metálicos Simples:

Se denominan así a los cianuros unidos a un metal "M" como el Cu, Ag, Zn, Pb, etc. Su solubilidad en agua es variable, habiendo cianuros simples poco solubles (como el $Zn(CN)_2$, $CuCN$) e insolubles (como el $AgCN$, $Pb(CN)_2$).

1.2.3 Complejos de Cianuro ^{[4],[9],[13]}

Los metales del Grupo de Transición de la tabla periódica pueden formar complejos estables de cianuro en presencia de un exceso de iones cianuro. En los casos donde se forman complejos estables de alta coordinación con el catión (es decir con números de coordinación altos, como por ejemplo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), es posible que la formación de estos complejos consuma el ión cianuro disponible, dejando una porción del catión para que se hidrolice y precipite como un hidróxido. ^[13]

La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición del bloque "d" de la tabla periódica y sus vecinos Zn, Cd y Hg. Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos. Los complejos mixtos, como $[\text{M}(\text{CN})_5\text{X}]^n$, donde X puede ser H_2O , NH_3 , CO, NO, o un halógeno son bastante conocidos.

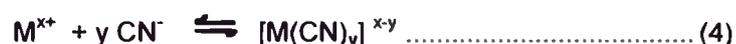
La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, que a su vez reacciona con el ión cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos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

Los cianuros complejos no llegan rápidamente al equilibrio y éste puede verse afectado por variables externas no consideradas durante la medición de las constantes de formación. Un complejo inestable alcanzará el equilibrio con el cianuro libre rápidamente, mientras que no sucedería lo mismo con un complejo cinéticamente estable.

Existe una amplia gama de interacciones químicas y físicas entre los componentes de los complejos. Algunos complejos están muy fuertemente ligados, mientras que otros se destruyen fácilmente. Los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros "Disociables en Ácidos Débiles o Cianuros WAD⁽¹¹⁾", pueden disociarse en

solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. Por otra parte, los complejos fuertes de cianuro (“Disociables en Ácidos Fuertes o cianuros SAD⁽⁷⁾”) se degradan mucho más lentamente que el cianuro WAD en condiciones químicas y físicas normales.

Según lo anterior, estos compuestos cianurados pueden ser agrupados en dos categorías según su estabilidad relativa: CN_{WAD} si $\text{Log } K \leq 30$ y CN_{SAD} si $\text{Log } K > 30$, donde K representa el valor de la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



Esta clasificación es muy usada en el análisis de soluciones de los procesos de cianuración debido a que ayuda a caracterizar muy bien el comportamiento de las especies cianuradas presentes, evitando, a la vez, el proporcionar detalladamente información analítica sobre cada uno de los compuestos cianurados presentes, simplificando así enormemente los procedimientos analíticos.

Los complejos débiles incluyen complejos de cianuro de cadmio, cobre y zinc, entre otros. Al igual que en el caso de la formación del ácido cianhídrico, el grado en que se disocian estos complejos depende en gran medida del pH de la solución.

Tabla 1.1 Constantes de formación de los cianuros metálicos más habituales ^[9]

Reacción	Log K (25°C)
$\text{Cd}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{CdCN}^+$	5.6
$\text{Cu}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	18.8
$\text{Cu}^+ + 3 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	23.5
$\text{Cu}^+ + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	30.3
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	35.4
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	64
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	43.5
$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	31.8
$\text{Zn}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})^+$	5.3
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_2$	11.1
$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	16.7
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	21.1
$\text{Ag}^+ + 3 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	21.7
$\text{Ag}^+ + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	20.6
$\text{Au}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-$	38.3

Los complejos de cianuro con oro, plata, cobalto y hierro son fuertes y estables en solución. Esta estabilidad del complejo oro-cianuro es un factor clave en el uso del cianuro para la extracción del oro del mineral. Una vez que el oro está ligado al cianuro, permanece complejado hasta que las condiciones del proceso se cambian con el fin de recuperarlo en forma de metal. El cobalto, en general, está presente únicamente en trazas, pero el hierro está virtualmente presente en todos los materiales geológicos: así, para la gran mayoría de las condiciones de operación en plantas de cianuración, los complejos fuertes de cianuro son predominantemente cianuros de hierro (ferro y ferricianuros).

La velocidad a la cual los complejos se disocian y liberan cianuro libre en la solución depende de varios factores, entre ellos, la concentración inicial del complejo de cianuro, la temperatura, el pH y la intensidad de la luz, especialmente de la radiación ultravioleta.

1.3 Compuestos Derivados del Cianuro

1.3.1 Cianato

El cianato (CNO^-) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ión cianuro y el oxígeno (catalizado por la presencia del ión cúprico), o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, el ión hipoclorito o algunos otros. Si el mineral a tratar contiene carbonato cúprico, el cianato se puede producir en el mismo tanque de lixiviación (en forma de NaCNO). Su formación puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato puede hidrolizarse para producir ión amonio, de la siguiente forma:



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

El cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro (pH de 8 a 9) y tiempos de reacción de 1.5 horas [11]. Además, el cianato es estable en condiciones básicas pero se descompone en medio ácido para generar iones amonio (reacción 6). Algunos estudios muestran la degradación natural del cianato en las balsas de estériles, pero no se han investigado en profundidad los mecanismos involucrados.

En relación a su toxicidad en comparación a la del cianuro, se sabe que es menor en un rango de 170 a 230 veces aproximadamente (según experimentos realizados en ratas), esto se puede ver comparando los valores de LD50⁽⁵⁾ como se ve a continuación:

LD50 Oral Ratas (KCN) = 5 mg/Kg

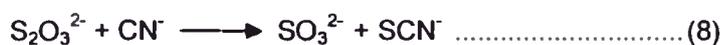
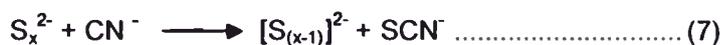
LD50 Oral Ratas (KCNO) = 841 mg/Kg

LD50 Oral Ratas (NaCN) = 6.4 mg/Kg

LD50 Oral Ratas (NaCNO) = 1500 mg/Kg

1.3.2 Tiocianato

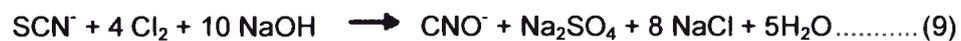
El tiocianato se forma por la reacción del ión cianuro y de sustancias que contienen azufre, resultando ser mucho menos tóxico que el cianuro. Los tiocianatos son más estables que los cianatos y el ión cianuro en solución acuosa. Las especies con azufre en la forma más susceptible de producir tiocianato son los polisulfuros y el tiosulfato^[11]. Las reacciones respectivas pueden ser resumidas de la forma siguiente:



El tiocianato puede degradarse lentamente debido a la acción de diversos microorganismos, como la bacteria *Thiobacillus thiocyanoxidans*, que lo oxida formando amoníaco y sulfato. Ciertos organismos tienen la capacidad de utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno, lo cual ocurre sólo después de agotarse todo el amoníaco disponible. Los mecanismos de descomposición química de este compuesto son lentos; además, el tiocianato es resistente a la fotodegradación. Su comportamiento como pseudohalógeno hace que pueda formar sales insolubles con la plata, el mercurio, el plomo, el cobre y el zinc. Además, puede formar complejos similares al cianuro con los metales de transición. Sin embargo, estos complejos se disocian en solución, en mayor medida que los complejos equivalentes de cianuro.

Uno de los mecanismos más importantes que permiten a los animales eliminar el cianuro de su cuerpo es la conversión del cianuro en tiocianato por acción de la enzima sulfotransferasa conocida como rhodanasa, la cual actúa como un catalizador de la reacción (8).

El cloro y el ozono pueden oxidar totalmente el tiocianato, en tanto que los agentes oxidantes con potenciales redox más bajos normalmente oxidan sólo una porción del tiocianato en efluentes, dependiendo del tiempo de residencia y la dosificación. La reacción de oxidación en la que el oxidante es el cloro es:



En relación a su toxicidad en comparación a la del cianuro se sabe que es menor en un rango de 120 a 170 veces aproximadamente, como se observa en los siguientes valores:

LD50 Oral Ratas (KCN) = 5 mg/Kg

LD50 Oral Ratas (KSCN) = 854 mg/Kg

LD50 Oral Ratas (NaCN) = 6.4 mg/Kg

LD50 Oral Ratas (NaSCN) = 764 mg/Kg

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE DETOXIFICACIÓN

Como es sabido, los procesos de detoxificación se usan para reducir las concentraciones de constituyentes tóxicos de un sistema físico. En el caso de los efluentes de un proceso de cianuración, existen las siguientes vías para llevar a cabo la detoxificación^[11]:

- a) Degradación natural.
- b) Conversión de formas tóxicas a formas menos tóxicas.
- c) Extracción de los productos tóxicos de la solución.
- d) Regeneración de cianuro.

A continuación, se pasa a describir, con más detalle, los métodos de detoxificación que se han mencionado, los cuales pueden ser aplicados individualmente o en combinación, para alcanzar los objetivos del proceso. Aunque en lo que resta del capítulo, solamente se hace referencia a los compuestos cianurados, el control de otras de las especies en solución (metales, sulfatos, cloruros, nitrato, etc.) y de otros parámetros de la solución (pH,

conductividad eléctrica, turbidez, etc.) resulta también de notable importancia desde el punto de vista medioambiental.

2.1 Degradación Natural

Los procesos de degradación natural reducen la toxicidad de los compuestos cianurados a lo largo del tiempo ya sea de manera que forme directamente compuestos de baja toxicidad (por ejemplo oxidación de CN^- a CNO^- con el oxígeno del ambiente, aunque de manera muy lenta) o de forma en que genere productos intermedios que se van a seguir degradando vía otro proceso de degradación natural (como el caso de la Fotólisis de los complejos de hierro que generan HCN como producto intermedio, el cual podría seguir degradándose vía Oxidación Biológica por ejemplo). Los principales mecanismos responsables de esta transformación son: la volatilización de fases gaseosas, la oxidación, la adsorción en superficies minerales, la degradación fotolítica, las reacciones de hidrólisis, la biodegradación (bacteriana) y la precipitación de compuestos insolubles, como se puede observar en la siguiente figura:

de adsorción con carbón activado^(B). De las consideraciones anteriores se puede sacar un beneficio y una optimización a la hora de diseñar el sistema de detoxificación.

A continuación se describe más en detalle los mecanismos más importantes responsables de la degradación natural.

2.1.1 Volatilización

Como se ha visto, el cianuro libre existe en solución acuosa en equilibrio con el ácido cianhídrico (reacción 1). Así, debido a su baja temperatura de volatilización (en tomo a 26°C) y su elevada presión de vapor (100 KPa a dicha temperatura), el ácido cianhídrico se volatiliza desde la solución, diluyéndose en la atmósfera en fase gaseosa, desplazando así la reacción (1) hacia la derecha, en virtud del principio de Le Chatelier, con la consiguiente detoxificación de la disolución. La tasa de volatilización del ácido cianhídrico desde la solución se incrementa con:

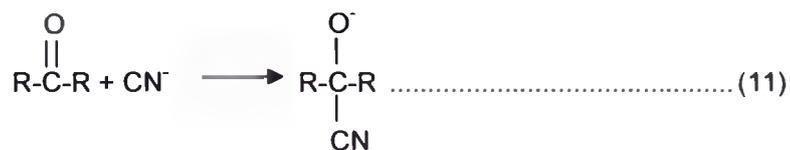
- a) Un descenso del pH (que desplaza hacia la derecha el equilibrio de la reacción (1) y según la figura 1.1, hacia la generación de la fase más volátil, HCN).
- b) Un aumento de la temperatura.
- c) Un incremento en la aireación de la solución (agitación).
- d) Un incremento del área de exposición de la solución (diseño de balsas de almacenamiento de gran superficie y poca profundidad).
- e) La presencia de catalizadores como el cobre o el carbón activado (generalmente presentes, el primero por estar presente de forma generalizada en menas auríferas y el segundo por formar parte del proceso de recuperación del oro a partir de la solución cargada).

Es común expresar la tasa de volatilización como vida media del cianuro libre presente en la solución, éste parámetro puede variar desde unas pocas horas (para soluciones altamente aireadas en presencia de carbón activado) hasta varios meses (para soluciones almacenadas a bajas temperaturas). También se debe tener en cuenta la acción de dilución de la solución mediante el agua de lluvia que, junto con la adsorción de CO_2 en la interfase aire-solución, actúa descendiendo el pH de la solución, favoreciendo la volatilización del ácido cianhídrico.

2.1.2 Oxidación

El oxígeno disuelto que pueda contener una determinada solución oxida el ión cianuro a cianato, aunque lentamente en ausencia de catalizadores; esta acción tendría su máximo rendimiento en una solución que tenga una concentración de carbón activado de 20 g/L.^[1] El mecanismo que se cree responsable para explicar este fenómeno es el siguiente: la quimisorción de las moléculas de oxígeno en la superficie carbonosa provoca la formación de grupos carbonilo y peróxido (ésta quimisorción es una propiedad característica del carbón activado, el cual, además de poseer una elevada superficie específica y una gran porosidad, permite la fijación de heteroátomos especialmente de oxígeno e hidrógeno logrando formar así estructuras o grupos funcionales del tipo Carbonilo, Peróxido, Ácido Carboxílico, Lactonas, etc. en su superficie) los cuales son más reactivos con respecto al cianuro que el oxígeno y permite que el CN^- se oxide rápidamente a CNO^- . Además puede suceder que parte del cianuro quede adsorbido en el carbón activado a través de estos grupos funcionales sin necesidad que se haya oxidado a CNO^- . Esto se ve en las siguientes reacciones (donde "R" representa a átomos de carbono unidos entre sí con una estructura similar al grafito):





2.1.3 Adsorción por diversas fases minerales

Ciertas especies minerales se han revelado como “atenuadoras” del ión cianuro y de los compuestos cianurados; por ejemplo, se ha demostrado que determinados materiales carbonosos pueden adsorber en su superficie hasta 0.5 mg CN⁻/g. Este valor resulta ser 0.05 para minerales arcillosos y feldespatos. A pesar de no haber tasas de adsorción calculadas, se ha demostrado que la bauxita, la ilmenita y la hematita poseen cierta tendencia a la adsorción de compuestos cianurados. En suelos de composición principalmente arcillosa (illita, caolinita y en presencia de calcita y dolomita).

2.1.4 Degradación Fitolítica

Es un mecanismo de disociación de ciertos compuestos cianurados que de por sí son muy estables (especialmente, los complejos de cianuro con hierro). ***Esta degradación en sí no destruye o transforma el ion CN⁻ a otra especie menos tóxica, solo lo libera al ión cianuro del complejo, el cual en el curso de la degradación natural podría por ejemplo ser oxidado a cianato por el oxígeno del ambiente (en forma muy lenta) o ser biodegradado por bacterias a especies menos tóxicas.***

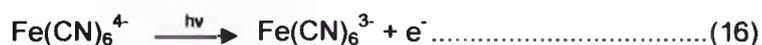
La fotólisis es un proceso capaz de promover reacciones de oxidación/reducción proporcionando energía a partir de una radiación electromagnética que activa los procesos de transferencia de electrones ^[13] haciendo a éstos más aptos para participar en reacciones redox.

En una degradación fotolítica (que se da de forma natural) la energía necesaria para activar los electrones (es decir, para que pasen de su estado de reposo a un estado excitado) está en el rango que puede proporcionar la radiación electromagnética solar correspondiente a la región ultravioleta.

La fotólisis directa no es eficaz para la eliminación del cianuro libre, pero se sabe que disocia algunos complejos de cianuros, tanto débiles como fuertes, en particular, es capaz de disociar los cianuros SAD⁽⁷⁾ más abundantes, es decir los de hierro (ferro y ferricianuros). Aunque sigue siendo objeto de debate, se ha propuesto el siguiente mecanismo (dos etapas) para el ferricianuro:



Reacciones similares a las anteriores han sido observadas para el más estable de todos los cianuros SAD, el cobaltohexacianuro. En las ecuaciones anteriores no se describió la fotólisis (oxidación) del ferrocianuro, ya que ésta se lleva a cabo mediante la formación intermedia del ferricianuro, siguiendo la expresión:



El mismo proceso se puede llevar a cabo en fase acuosa en presencia de oxígeno y conlleva la generación de grupos OH⁻, que aumentan el pH de la solución:



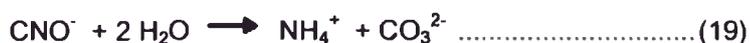
Así, la fotólisis directa es capaz de disociar de manera indiscutible los complejos metálicos de cianuro, pero dejando como remanente el cianuro libre durante el proceso, el cual puede seguir degradándose a especies menos tóxicas vía otro proceso de degradación natural (diferente a la fotólisis), como por ejemplo la oxidación biológica por bacterias aeróbicas.

2.1.5 Otros Mecanismos Naturales

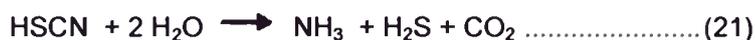
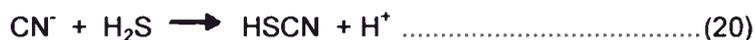
Existen otra serie de mecanismos naturales que derivan en una degradación del ión cianuro y sus complejos, tales como la degradación o atenuación biológica (por ejemplo la oxidación biológica) y las reacciones de hidrólisis (capaces de generar precipitación y/o co-precipitación de las especies en solución)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

Para el caso de la degradación biológica (dependiendo del tipo de condiciones y de microorganismos que se tenga) se puede dar de dos formas: degradación biológica aeróbica y degradación biológica anaeróbica.

La degradación biológica aeróbica ocurre en presencia de oxígeno y da como resultado la oxidación de los compuestos cianurados para producir CNO^- y subsecuentemente la hidrólisis del CNO^- produce NH_4^+ y NO_3^- . Esta degradación sirve para altas concentraciones de cianuro; si la degradación se da en suelos fértiles, se ha llegado a degradar hasta 200 mg/L de cianuro y en caso se dé en aguas residuales provenientes de mineras se ha observado experimentalmente degradaciones hasta concentraciones de 7 mg/L de cianuro. A continuación se muestran las reacciones implicadas:



La degradación biológica anaeróbica ocurre en ausencia de oxígeno sin embargo para que pueda ocurrir esta degradación debe estar presente el H_2S . Como resultado el CN^- se transforma a HSCN , el cual luego se hidrolizará formando NH_3 , H_2S y CO_2 según las siguientes reacciones:



En comparación con la degradación biológica aeróbica, la anaeróbica es más lenta, además las concentraciones de CN^- que degrada es mucho menor, ya que como máximo degrada una concentración de CN^- de 2 mg/L en comparación con los 200 mg/L de CN^- que puede como máximo degradar la aeróbica. Esto debido a que las concentraciones de CN^- mayores a 2 mg/L son tóxicas para los microorganismos anaeróbicos.

2.2 Conversión de formas tóxicas a formas menos tóxicas

Estos métodos se llevan a cabo con soluciones residuales que presentan una alta concentración de compuestos cianurados, los métodos existentes se pueden dividir en dos categorías:

- a) Formación de complejos, para formar fases menos tóxicas y susceptibles de precipitar.
- b) Oxidación de fases cianuradas, los procesos más comunes para este caso son:
 - Oxidación por peróxido de hidrógeno
 - Peroxidación fotolítica
 - Oxidación por dióxido de azufre y aire

- Oxidación por hipoclorito o “clorinación alcalina”
- Oxidación por ozono
- Ozonación fotolítica
- Oxidación con ácido de Caro
- Oxidación biológica asistida

2.2.1 Formación de Complejos

Los compuestos cianurados pueden ser transformados en compuestos no tóxicos mediante la adición de determinados cationes metálicos. En los procesos que emplean los iones ferroso (Fe^{2+}) y férrico (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) no son tóxicos debido a su gran estabilidad en ausencia de radiación ultravioleta. Al ser común la presencia de este agente (luz solar), se han desarrollado técnicas para precipitar estos aniones como sales dobles. Las sales dobles formadas son muy comunes y problemáticas en los circuitos de cianuración al formar costras en los conductos. Su formación es como sigue:



Es condición necesaria durante la aplicación de este método el riguroso control del pH del proceso, pues es éste un factor determinante en la precipitación de los complejos dobles formados. Esto debido a que cuando en la ecuación (25) si el metal “M” es Cu, Ni, o Zn la

reacción se debe llevar a un pH ligeramente mayor a 8,5 (pero menor de 9), ya que a mayores pH precipitaría los hidróxidos de estos metales (y no la sal doble de Hierro-Metal, que es lo que en realidad se desea precipitar para disminuir la cantidad de CN^- en la solución a descontaminar). Además estas sales dobles se consideran estables a pH menor a 9. Si la reacción se llevara a pH menor a 8,5, se formaría CN^- libre, lo cual tampoco es deseable.

2.2.2 Oxidación de Fases Cianuradas

Los métodos de oxidación son las únicas tecnologías capaces de destruir el cianuro libre; el resto de tecnologías, que suelen emplear métodos físicos, químicos o de adsorción (individualmente o en combinación), generan un concentrado residual que necesita tratamiento posterior. Los procesos de oxidación (que producen, como se detalla a continuación, iones cianato, ácido fórmico, amonio y otros compuestos) son catalizados en presencia de radiación ultravioleta (que causa una degradación fotolítica en los complejos de cianuro) o de algunos compuestos como el dióxido de titanio o el óxido de zinc. El fundamento físico-químico es la gran avidéz de los oxidantes para captar electrones, produciendo a partir del ión cianuro formas oxidada y menos tóxicas (cianato).

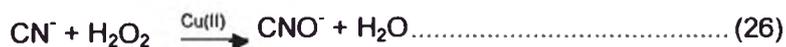
2.2.2.1 Oxidación por Peróxido de Hidrógeno

Este método ha sido intensivamente aplicado para la detoxificación de efluentes de procesos de cianuración, sobre todo en las plantas de tratamiento norteamericanas. Tiene una gran ventaja sobre otros procesos alternativos (los que usan hipoclorito o dióxido de azufre) que es la no introducción de iones nuevos, que complicarían más la interpretación de un sistema ya de por sí complejo. Además, la cinética de la oxidación resulta viable para fines industriales (una oxidación efectiva se lleva a cabo en unos pocos minutos) y el reactivo es barato y fácil de manipular y almacenar.

El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante no contaminante (ver reacción N° 33), cuyo uso se ha extendido a lo largo de los años, siendo utilizado en numerosas instalaciones metalúrgicas de todo el mundo (sobre todo para tratamientos de efluentes cianurados residuales).

Las reacciones de oxidación tienen lugar haciendo uso de un catalizador de iones de cobre II (para lo cual se puede usar CuSO_4), al pH natural del efluente (que generalmente es de 10), y no requiere control de dicho parámetro, puesto que el H_2O_2 sólo presenta un suave carácter ácido.

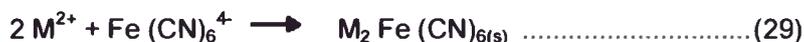
Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



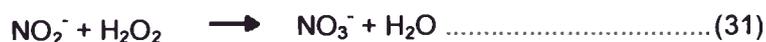
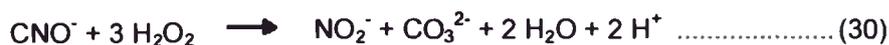
Complejos cianurados de metales como el Cu y Zn son oxidados, permitiendo la precipitación espontánea de los hidróxidos correspondientes en el rango de pH 9:



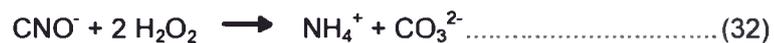
En el caso de los ferrocianuros no son oxidados, pero precipitan como sales de metal insoluble (Fe, Cu, Zn) junto con los precipitados de hidróxido:



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



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



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



Todo el proceso se realiza en tanques abiertos. Aunque la reacción es homogénea (la cinética no se ve afectada por la agitación), la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla del oxidante con el efluente, y evitar además la acumulación de precipitados en los tanques de reacción. Se requieren 1,31 gramos de H_2O_2 por gramo de CN oxidado, aunque actualmente, el consumo es de 2-8 gramos de H_2O_2 por gramo de CN oxidado.^[5] Este consumo es para garantizar que se pueda oxidar la totalidad de cianuro presente (ya sea como cianuro libre o WAD) ya que parte del H_2O_2 es consumido por metales presentes en la solución, que también se pueden oxidar.

La reacción cinética de oxidación está marcadamente afectada por la presencia de pequeñas concentraciones de iones de Cu^{2+} (10-20 mg/L) que actúan como catalizadores.^[5] Por tanto, está indicado especialmente para el tratamiento de efluentes que contienen iones Cu en solución por encima de 20 mg/L. En ausencia de dichos iones, la reacción de oxidación tiende a hacerse lenta, necesiándose un elevado exceso de H_2O_2 para acelerar el proceso o bien añadirlos en forma de CuSO_4 . La lentitud de dicha reacción es incluso mayor que la que tendría lugar usando UV-fotoactivación, Ácido Caro o Hipoclorito.

El diagrama de este proceso se ve en la siguiente figura:

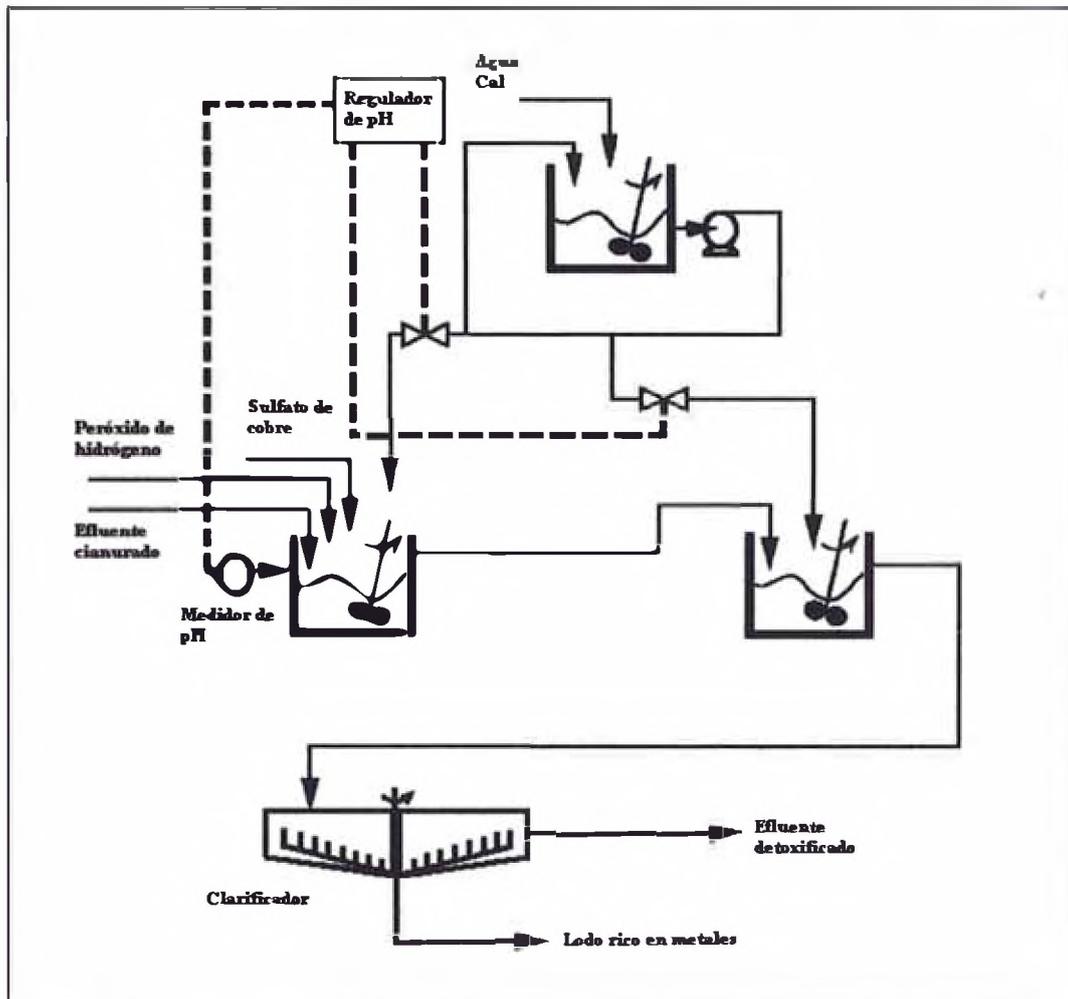


Fig. 2.2 Diagrama de flujo del proceso de oxidación por peróxido de hidrógeno ^[5]

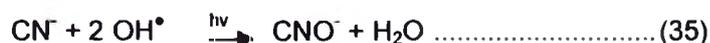
2.2.2.2 Peroxidación Fitolítica

En los últimos años, se ha prestado una especial atención en la literatura técnica al uso del H_2O_2 fotoactivado para el tratamiento de efluentes industriales, sobre todo para la destrucción directa de disolventes orgánicos y cianuros. ^[12]

La irradiación de soluciones de H_2O_2 con luz ultravioleta en frecuencias del rango de 254 nm causa la rotura de la molécula formando radicales libres OH^\bullet :



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^+ y OH^-), reaccionando con los cianuros de acuerdo a la ecuación:



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

Aunque el proceso está aún en desarrollo sus grandes ventajas le adjudican un elevado potencial. Es un proceso muy lento, pero de una gran efectividad, limpio y que sólo necesita añadir H_2O_2 .

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

Para poder llegar a aplicar el método en balsas de contención⁽²⁾, 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. De todos modos, es evidente que queda mucho camino por recorrer antes de conseguir alcanzar su implantación a nivel industrial.

2.2.2.3 Oxidación por Dióxido de Azufre y Aire

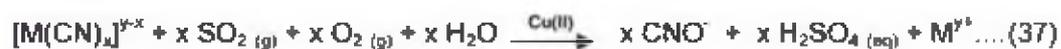
El dióxido de azufre ha sido muy aplicado durante el siglo pasado, en sistemas con diversas variantes, para la oxidación de las especies cianuradas. Cabe hacer mención, por su importancia, el hecho de que una de las variantes de este proceso ha sido patentada en 1980, siendo la más empleada desde entonces: el proceso "INCO" (fig. 2.4).

El proceso de oxidación se fundamenta en la inyección en el tanque de detoxificación de una mezcla de dióxido de azufre y aire, que rápidamente oxida el cianuro libre y el cianuro WAD presentes en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II) (se ve el efecto del uso catalizador en la fig.2.3).

La reacción es la siguiente para el cianuro libre:



Para los compuestos metálicos tendremos:



El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango 7.5 - 9.5. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno al 1 - 2% (en volumen), aunque el proceso opera bien hasta valores del 10%. El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa (por ejemplo, provocando la combustión de azufre puro). Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son el metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) y el sulfito de sodio (Na_2SO_3).

Al igual que ocurría en el proceso anterior (oxidación mediante peróxido de hidrógeno), los iones hierro presentes 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).

La oxidación se lleva a cabo en varias etapas: en la primera generalmente se añaden 30 - 90 g de Cu^{2+} /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, de metabisulfito de sodio, agitando la mezcla al aire. Los flujos de mezcla inyectados están en torno a 1 L/min por litro de solución. En la práctica, 3 - 4 Kg de dióxido de azufre (es decir, entre 5 y 8 Kg de metabisulfito de sodio) se emplean en la oxidación de 1 Kg de cianuro. Se usa caliza para un control del pH, ya que, según queda reflejado en las reacciones anteriores (28) y (29), 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.

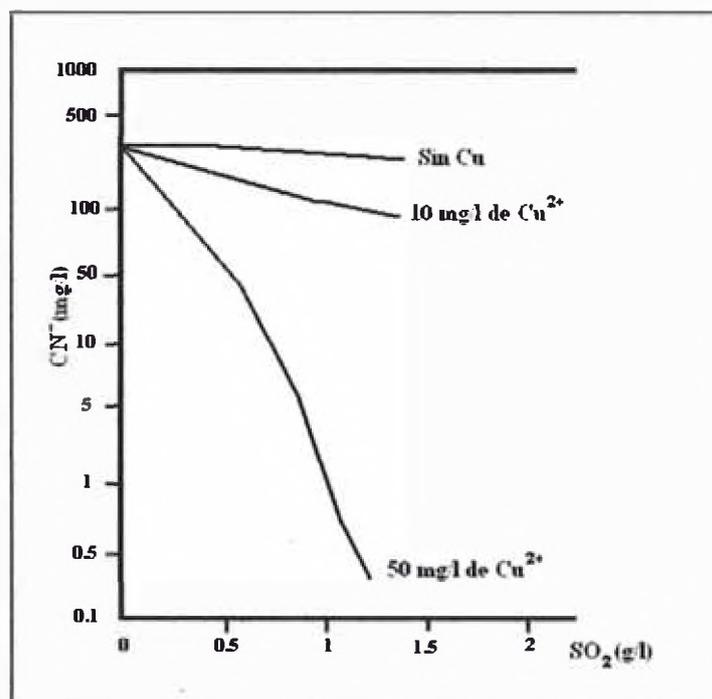


Fig. 2.3 Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO ⁽⁶⁾

El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de 200 mg/L de cianuro total, quedando reducida esta concentración por debajo de 1 mg/L (en ocasiones, hasta 0.05

mg/L). Las concentraciones de cobre, zinc, níquel y hierro son reducidas a valores muy bajos (<2, <1, <1 y <0.5 mg/L respectivamente). La elevada eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida. El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sólidos disueltos. Por otra parte, el proceso es muy sensible a diversos parámetros como son el pH, la concentración de metales en solución, las concentraciones de hierro y cobre y la presencia de aniones como SCN^- y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, la viscosidad y la transferencia de oxígeno.

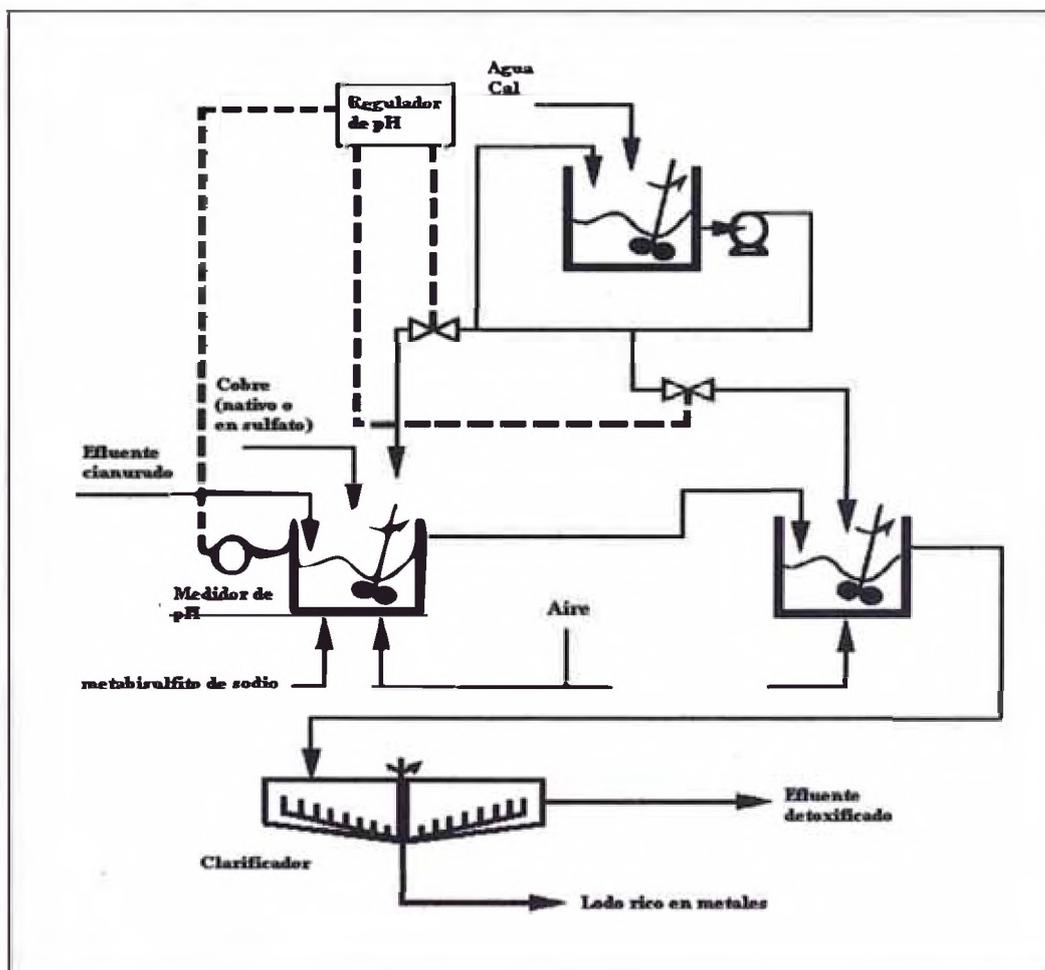


Fig. 2.4 Diagrama de flujo del proceso INCO ^[6]

2.2.2.4 Oxidación por Hipoclorito o Clorinación Alcalina

El cloro fue usado en la destrucción de compuestos cianurados desde los primeros tiempos de la cianuración (finales del siglo XIX) debido a que los compuestos clorados eran entonces fácilmente accesibles en la industria. Este método de oxidación ha sido aplicado con éxito, en sus diferentes variantes, desde aquellos tiempos y ha sido el más comúnmente empleado durante la historia de la cianuración.

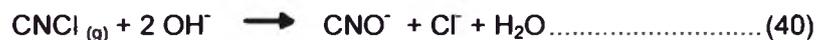
El reactivo usado para producir la oxidación del cianuro libre y del cianuro WAD es el ión hipoclorito (ClO^-). La oxidación se lleva a cabo una vez que este ión se disuelve en la solución (tras la disociación de los compuestos usados como materias primas, generalmente sales hipocloríticas, como los hipocloritos de sodio o calcio). Los complejos estables (SAD's) no se ven afectados por la oxidación. La reacción es la siguiente:



Si el oxidante fuese el cloro molecular, el producto sería el mismo:



En cualquier caso, a los valores elevados de pH de las soluciones, el cloruro de cianógeno es rápidamente oxidado a cianato, formándose simultáneamente iones cloruro:



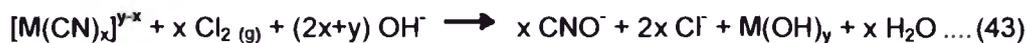
El proceso descrito se lleva a cabo en la práctica en 10 - 15 minutos, aunque el equilibrio de la primera reacción (38) se desplaza a la izquierda a medida que el pH sube por encima de 11 unidades. Además, si la concentración de hipoclorito en solución es suficientemente elevada, el proceso de degradación puede continuar tras la formación del cianato, generando nitrógeno molecular y dióxido de carbono según:



Para el caso de los cianuros WAD estos son oxidados por la acción del ión hipoclorito, produciendo el hidróxido metálico correspondiente. Por ejemplo:



Para el caso general de un metal cualquiera que forme un complejo de cianuro débil, tendremos:



De las expresiones anteriores se deduce que, en lo que respecta a este método, el producto de oxidación de cualquier producto cianurado oxidable mediante el empleo de hipoclorito deriva en la producción de cianato.

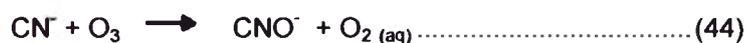
Los cianuros disociables en ácidos fuertes son estables en las condiciones de oxidación de este proceso y, por lo tanto, no se disocian. El hierro (II) puede ser oxidado a hierro (III), dependiendo del valor del potencial de oxidación. En general, mediante la oxidación con hipoclorito no se alcanza una precipitación efectiva para los cianuros de hierro.

Como ocurría en los procesos anteriores, siempre existen en el efluente a tratar otras especies disueltas susceptibles de reaccionar con el agente oxidante, lo que significa un mayor consumo de reactivo y una seria afección a la economía del proceso. En el caso del ión hipoclorito, son fatales por su avidez por este ión los compuestos orgánicos, el tiocianato y los sulfuros. En la práctica, se trabaja en el rango de consumo de entre 8 y 24 Kg Cl_2/Kg CN. La principal desventaja del proceso es su difícil control para lograr valores de descarga, ya que la oxidación eficiente de compuestos tóxicos y la minimización de concentraciones residuales del cloro (tóxico cuando su concentración supera los 10 mg/L, debido a que intensifican el sabor y el color de compuestos orgánicos como los fenoles, forma compuestos organoclorados como el CHCl_3 que son potencialmente cancerígenos y además porque su exceso afecta a la vida acuática) son objetivos contrapuestos. Una opción

viable, aunque encarece y hace más complejo el proceso, es la decoloración del efluente mediante hidrosulfuro de sodio (NaHS).

2.2.2.5 Oxidación por Ozono

El ozono (O_3) ha sido empleado ocasionalmente como agente oxidante para la detoxificación de efluentes cianurados. Una mezcla de ozono y oxígeno (3% en volumen) provoca fuertes condiciones oxidantes cuando es inyectada en forma de burbujas en una solución acuosa. Estas condiciones logran disociar los complejos de cianuro (para dar cianuro libre), incluso los más estables, como los de hierro (II) y (III), aunque de una forma más lenta. Al igual que el oxígeno, el ozono reacciona con el ión cianuro para producir cianato; lo cual se puede llevar a cabo mediante la siguiente ecuación:



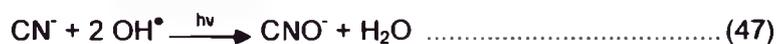
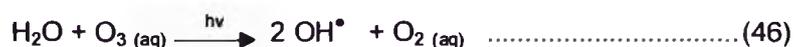
La reacción (44), libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro. Continuando con la evolución del sistema, si existe ozono disponible, oxidará el cianato formado a ión bicarbonato y nitrógeno molecular según la siguiente expresión:



Es necesario tener un riguroso control del pH durante la operación, ya que los grupos OH^- pueden descomponer al ozono, siendo la oxidación menos efectiva a valores de este parámetro mayores de 11. Una de las grandes ventajas del sistema es que su elevada capacidad oxidante es capaz de eliminar además compuestos orgánicos. Actualmente, el proceso no se emplea en la práctica debido al elevado consumo y alto precio del ozono.

2.2.2.6 Ozonación Fotolítica

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, se minimiza el consumo de reactivo (que es costoso) y se hacen los complejos estables más fácilmente tratables. Tanto es así que la combinación de ambos métodos se ha mostrado como uno de los métodos más eficaces en la destrucción del cianuro y 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 100000 mg/L. 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. Ahora la reacción anterior (44) es poco importante, debido a la formación de grupos OH^\bullet y su consiguiente reacción con el ión cianuro:



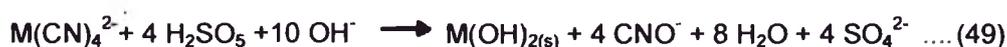
El grupo OH^\bullet (radical hidroxilo) que figura como reactivo en la expresión anterior es deficitario en carga, luego es muy ávido por la captura de electrones, que puede incorporar a partir de la oxidación de los compuestos metálicos de cianuro (tanto débiles como fuertes). El ión cianato que resulta, seguirá su oxidación con ozono según la expresión (45) para producir ión bicarbonato y nitrógeno molecular. La ozonación fotolítica del cianuro consume en la práctica un mol de ozono por mol de cianuro, incrementándose esa tasa a 5:1 cuando se producen los iones nitrito y nitrato. 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.

2.2.2.7 Oxidación con Ácido de Caro

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

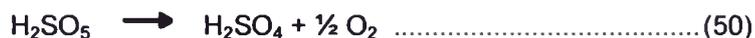
El ácido de Caro es una solución de H_2SO_5 producido mezclando altas concentraciones de H_2SO_4 (mínimo del 95 %) con H_2O_2 (concentración del 50-60 %). El reactivo se genera continuamente según demanda en la instalación mediante un generador compacto apropiado según patente (Solvay/Peróxidos), ya que tiene que ser dosificado inmediatamente en el tanque de tratamiento para realizar el proceso de oxidación. La reacción es casi instantánea y muy exotérmica obteniéndose a la salida una solución caliente (110-120 °C).

A pesar de ser un ácido, requiere la presencia de una base como el NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que tiene que ser añadida al efluente al mismo tiempo, para así poder mantener el pH de operación deseado (9 - 9.5). El proceso de oxidación es el siguiente:



Comparado con otros oxidantes (incluido el H_2O_2), el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adicción de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. Como en el caso del H_2O_2 , el cianato formado se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio.

El residuo de H_2SO_5 que puede permanecer en la solución se descompone según la reacción siguiente generando ácido sulfúrico y oxígeno:



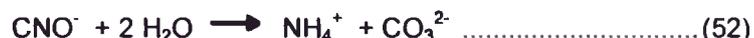
2.2.2.8 Oxidación Biológica Asistida

La capacidad de ciertas especies de microorganismos (bacterias, algas, etc.) para degradar ciertos tipos de compuestos de cianuro y amonio, así como para acumular (por ingestión) metales pesados es conocida desde hace tiempo. Estos métodos fueron empleados por primera vez a escala industrial para el tratamiento de efluentes de procesos de cianuración en minería de oro en el distrito minero de Homestake (Dakota del Sur, USA) en 1984, y han sido operativos en algunas otras plantas desde entonces, con éxito. El proceso requiere una adaptación gradual de especies de bacterias mutantes a hábitats con altas concentraciones de cianuro libre, tiocianato y metales pesados. 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.

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



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



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

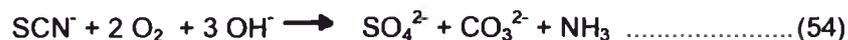
La mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados, y los metales adsorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias, mediante el siguiente proceso:



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

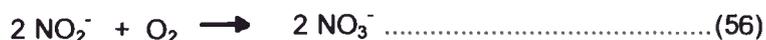
El orden de degradación de los complejos de cianuro metálicos decrece en el siguiente orden: Zn>Ni>Cu>Fe, aunque incluso los ferricianuros más estables llegan a ser degradados por esta vía.

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



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

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 en (52) y (53). Este proceso, que genera ión nitrito e ión nitrato, se denomina "nitrificación" y se logra mediante la actividad de ciertas bacterias aerobias. Las reacciones más relevantes de la descomposición son:



Algunas de las reacciones anteriormente descritas, son alcanzadas a velocidad adecuada únicamente por vía microbiológica, y no pueden ser reproducidas en las mismas condiciones cinéticas únicamente por procedimientos químicos. La degradación biológica, junto con la absorción 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. Además, los costos de establecimiento y operación del sistema son competitivos con los de los métodos de oxidación química.

2.3 Extracción de los Productos Tóxicos de la Solución

Los métodos que se detallan a continuación son únicamente aplicables a soluciones muy diluidas en compuestos cianurados. Por su importancia e interés, se pueden citar los siguientes métodos empleados en la remediación de soluciones cianuradas:

2.3.1 Membranas

Los compuestos cianurados pueden ser extraídos de la solución acuosa mediante el empleo de membranas, bien sea aplicando una electrodiálisis o por ósmosis inversa. En el primer caso, se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos separados por una membrana permeable a los compuestos de cianuro. La solución a detoxificar se coloca en la parte catódica de la cámara y, al aplicar la diferencia de potencial, debido a su carga eléctrica negativa, el ión cianuro migrará hacia la parte anódica, donde tiene lugar una oxidación. En la ósmosis inversa, a la solución a tratar se le aplica una presión para obligarla a atravesar una membrana que, en este caso, es impermeable a los compuestos cianurados.

2.3.2 Métodos de Adsorción

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

- **Minerales:** Suelos, residuos y algunas fases minerales clásicas de yacimientos metálicos han demostrado tener cierto poder de adsorción de complejos cianurados; entre estos últimos podemos citar la ilmenita (FeTiO_3), el hematites (Fe_2O_3) o la bauxita ($\text{AlO}\cdot\text{OH}/\text{Al}(\text{OH})_3$). Además, algunas familias minerales como los feldespatos, las arcillas y las zeolitas han revelado cierto poder de adsorción del cianuro libre y sus complejos metálicos. Dependiendo de las características específicas del mineral que se trate, la adsorción del cianuro puede ser llevada a cabo mediante tres mecanismos; intercambio iónico, precipitación y/o interacción eléctrica (fuerzas de Coulomb). Estos procesos de adsorción son responsables de parte de la eliminación de compuestos cianurados en el agua superficial y subterránea, pero de la misma manera provocan un mayor consumo de reactivo en los tanques de lixiviación.
- **Carbón activado:** El carbón activado se prepara generalmente a partir de la descomposición termoquímica de materiales carbonosos (hulla, resinas, madera, etc.). La capacidad de adsorción para el carbón suele ser muy buena, debido a que su elevada porosidad es sinónimo de una gran superficie específica; el gran problema es que este mecanismo es muy poco selectivo y cualquier anión, catión e incluso algún compuesto neutro puede ser adsorbido simultáneamente. Su aplicación en el campo de los complejos cianurados se reduce a efluentes de muy baja concentración.

- Resinas: Las resinas suelen ser polímeros que contienen en las zonas superficiales gran cantidad de grupos funcionales con elevadas capacidades de intercambio iónico, siendo su efecto similar al de la extracción con solventes. Pueden ser altamente selectivos, pero su eficacia depende, para lo que respecta a la captación de derivados del cianuro, de la forma en que la solución haya sido generada y tratada.

2.3.3 Extracción mediante Solventes

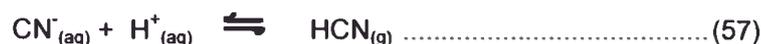
Un solvente de naturaleza orgánica, inmisible en la solución y menos denso que ésta lleva incorporado un agente extractante que ha de tener afección selectiva por las especies a eliminar, que estarán en solución (en este caso, los compuestos cianurados). La mezcla de la fase orgánica (solvente + extractante) y la solución se realiza por agitación, que ha de cumplirse en un tiempo óptimo. Al cesar la agitación, las dos fases se separan por diferencia de densidades. La fase orgánica, cargada ahora con los compuestos tóxicos, se pasa a una segunda fase acuosa de menor volumen y adecuada composición química que vuelva inerte a los compuestos tóxicos. Esta tecnología está actualmente en fase de estudio y, por consiguiente, muy poco desarrollada. Se sabe que se aplica para la extracción selectiva en soluciones que contienen $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, usando soluciones extractantes de amina y éster de fósforo.

2.4 Regeneración de Cianuro

En este caso el proceso que se da es el de Acidificación-Volatilización-Regeneración que se explica en las siguientes líneas.

2.4.1 Proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración para la Recuperación del Cianuro ^{[6],[11]}

El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) utiliza ácido sulfúrico que provoca un descenso del pH de la solución, buscando promocionar la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio. Las reacciones que tienen lugar son:



El proceso AVR para la recuperación del cianuro queda ilustrado esquemáticamente en la figura 2.5

En líneas generales, consiste en la adición de ácido sulfúrico a la solución residual, con lo que consigue la liberación de ácido cianhídrico en estado gaseoso. La corriente gaseosa (aire cargado con ácido cianhídrico) producida en el reactor es conducida entonces a una columna hermética, desde donde es absorbida a una segunda columna, que posee un sistema a contracorriente⁽⁹⁾ por donde circula una solución de soda caústica (NaOH). Así, el cianuro de sodio formado según la reacción (58) puede ser recirculado al proceso de cianuración, lo que queda reflejado en la economía del mismo. A la solución detoxificada, por otra parte, se le añade cal en forma de caliza para promover la precipitación de los metales pesados que pueda contener la solución. Según pruebas piloto, los valores de cianuro total del efluente pueden ser reducidos por esta vía desde 330 mg/L a menos de 2 mg/L. Aunque no se ha extendido su aplicación, el proceso se ha empleado

durante varias décadas, sobre todo en la minería sudamericana y en algunas partes de Australia, como la mina Beaconsfield, en Tasmania. En este caso, el sistema se diseñó con unos altísimos niveles de seguridad, incorporando un sistema hermético que trabaja en depresión. La recuperación de reactivo alcanzada es muy buena, llegando al 95%.

La gran ventaja del proceso es obvia, sobre todo en minas remotas: el reactivo es reciclado, y los costos de operación reducidos. Además, se evita el problema de toxicidad en la solución residual debida a los productos de oxidación del cianuro (cianato, tiocianato). La mayor limitación del empleo de esta proceso es su mayor complejidad, cuando se compara con otras alternativas de detoxificación; además, implica la manipulación en grandes cantidades de la más letal de las especies cianuradas, el ácido cianhídrico. Por otra parte, no se ha podido llegar a demostrar que la calidad de los efluentes una vez tratados es lo suficientemente buena como para una descarga directa.

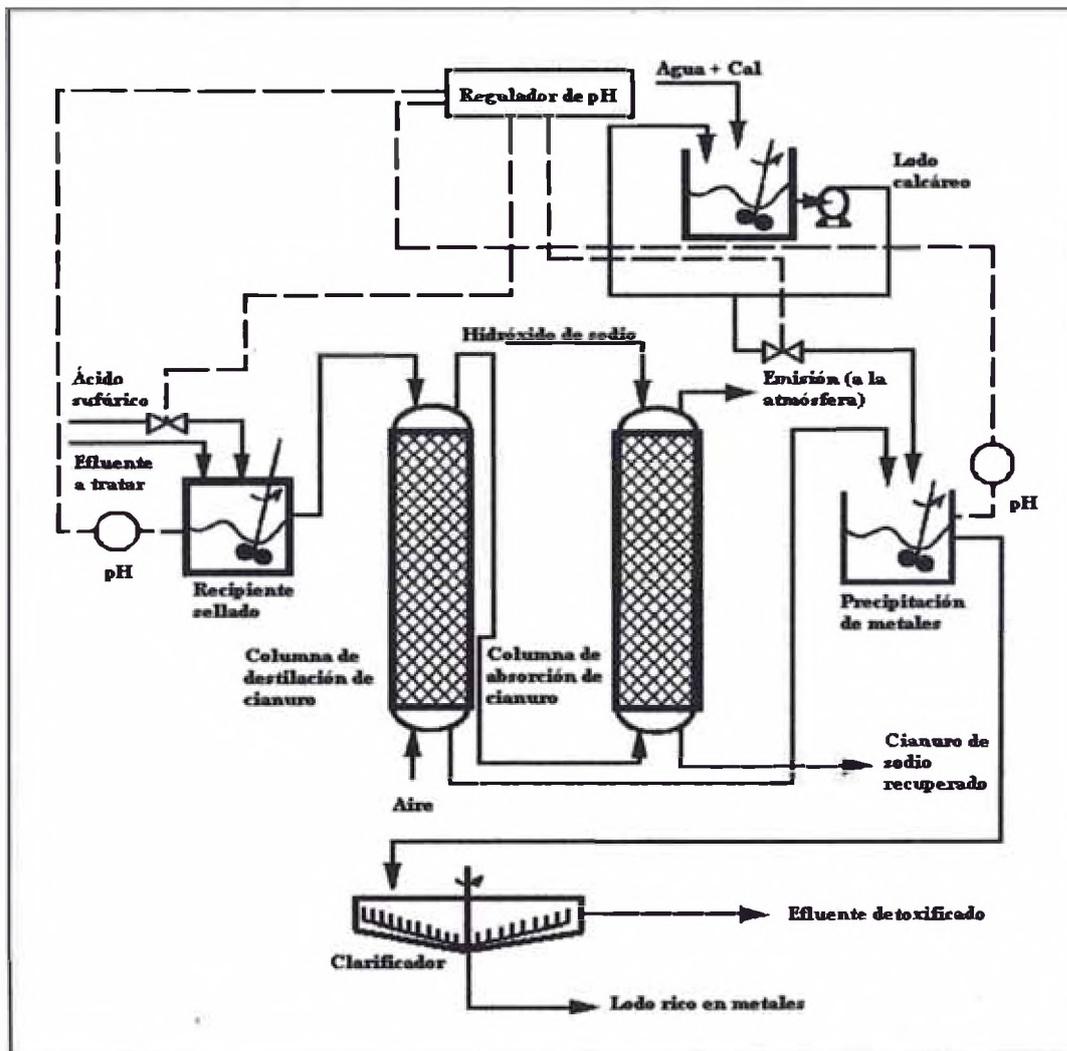


Fig. 2.5 Diagrama de flujo del proceso AVR ^[6]

Las investigaciones sobre la recuperación del cianuro continúan en varias direcciones simultáneamente; una de las más recientes consiste en un tratamiento que separa los complejos de cianuro de las soluciones y los absorbe en perlas de resina de poliestireno denominadas *Vitrokele* (el proceso "Cyanosave"). La modificación de este proceso puede aplicarse tanto a las soluciones como a los lodos, siendo entonces posible recuperar el reactivo (cianuro) y algunos metales como subproductos. El cianuro recuperado se recicla

luego para utilizarlo en la planta de recuperación de oro. Aunque ha habido pruebas exitosas del proceso en minas de Canadá, Australia y los Estados Unidos, todavía no existe ninguna planta comercial y la investigación continúa.

En la siguiente tabla se recogen en forma resumida las principales aplicaciones de los métodos de oxidación, y los compuestos a que son aplicables:

Oxidación		Efectividad para oxidar				Necesita otro tratamiento?
Proceso	Cianuro libre	WAD		SAD		
		Cd/Zn	Cu/Ni	Fe	Otros	
<i>Oxidación biológica</i>	Sí	La mayoría	La mayoría	Sí	Sí	Poco
<i>Clorinación alcalina</i>	Sí	Sí	Sí	No	No	Sí
<i>Ozono</i>	Sí	Sí	Sí	No	No	Sí
<i>Peróxido de hidrógeno</i>	Sí	Sí	Algunos	Algunos	No	Sí
<i>Dióxido de azufre</i>	Sí	Sí	Sí	Sí	La mayoría	Poco
<i>Ácido de Caro</i>	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Poco
<i>Ozonación fotocatalítica</i>	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No
<i>Peroxidación fotocatalítica</i>	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

Tabla 2.1 Comparación de los principales métodos de oxidación

CAPÍTULO 3

APLICACIÓN EN UN ESTUDIO DE INVESTIGACIÓN

Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon ^[2]

(Eliminación de cianuro en soluciones acuosas mediante oxidación con peróxido de hidrógeno en presencia de carbón activado impregnado de cobre)

En este artículo de investigación se estudia la eliminación del cianuro libre mediante el uso de H_2O_2 catalizado con carbón activado impregnado de cobre. El proceso sigue una cinética química de pseudo segundo orden determinado experimentalmente. El fundamento de este proceso es la conversión de CN^- a CNO^- mediante oxidación por H_2O_2 haciendo uso del catalizador ya nombrado. Es necesario aclarar que luego del tratamiento que se sigue para poder impregnar el Cu^{2+} (mediante el uso de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en el carbón activado, la especie que queda en realidad y que es la que va a catalizar el proceso es CuO , por lo tanto cuando se hable de carbón activado impregnado de cobre se está hablando en realidad de Carbón Activado – CuO (de forma abreviada, en inglés, $\text{AC}^{(1)}\text{-CuO}$).

Este proceso en estudio muestra una ventaja sobre el proceso descrito en el capítulo 2 debido a que la concentración de Cu que queda al final en la solución acuosa es muy baja (en el rango de 0.4–0.6 mg/L).

En este proceso se analizan los factores que puedan intervenir en un mejor rendimiento en la eliminación del CN⁻ libre (que tiene una concentración inicial de 260 mg/L), los cuales son:

i) *Efecto de la relación molar inicial entre H₂O₂ y CN⁻ ($[H_2O_2]_0/[CN]_0$), que según la siguiente gráfica:*

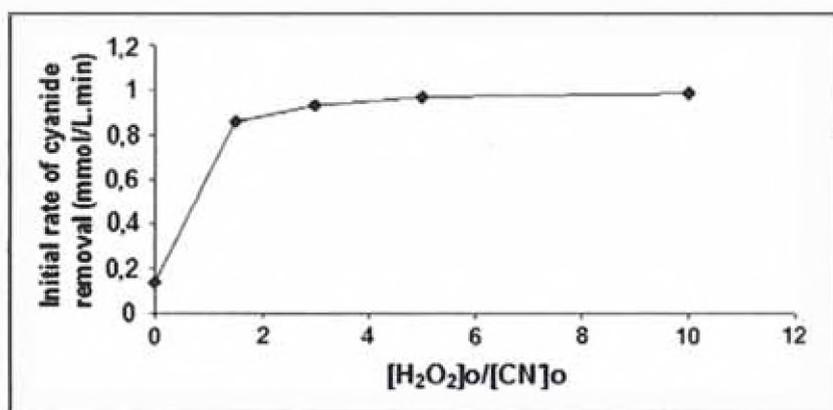


Fig. 3.1 Velocidad inicial de eliminación de cianuro para diferentes relaciones molares iniciales

$[H_2O_2]_0/[CN]_0$, AC-CuO (10 g/L), $[CN]_0 = 260$ mg/L, pH = 11.0, T = 20 C.

Se puede ver que para una relación $[H_2O_2]_0/[CN]_0 = 3$ ya empieza a ser un punto óptimo y que a mayores valores de la relación, el aumento de la velocidad de la eliminación de cianuro ya no es significativa.

ii) *Efecto del pH*, que como se ve a continuación a un aumento de pH se obtiene menor eliminación de cianuro:

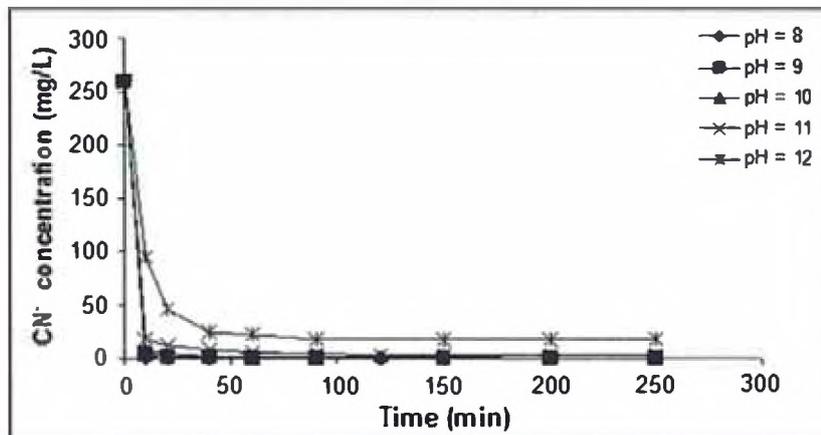


Fig. 3.2 Efecto del pH. AC-CuO (10 g/L), $[H_2O_2]_0 / [CN]_0 = 3$, $[CN]_0 = 260$ mg/L, $T = 20$ C.

Sin embargo, hay que aclarar que como es necesario trabajar a valores de pH 10.5 –11 (para evitar pérdida de CN^- por formación de HCN) entonces el pH óptimo sería de 11.

iii) *Efecto de AC-CuO*, variando la dosis entre 0, 1, 5, 10, 20 y 30 g/L, se obtiene la siguiente gráfica:

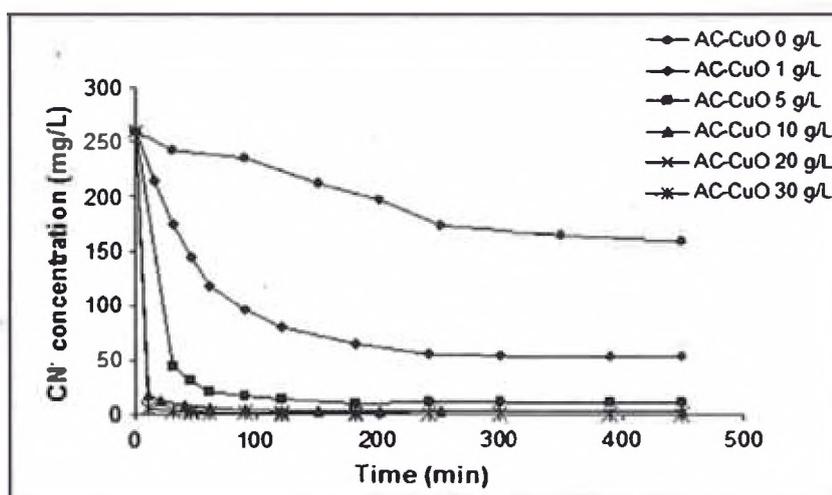


Fig. 3.3 Efecto de la dosis de AC-CuO. $[H_2O_2]_0 / [CN]_0 = 3$, $[CN]_0 = 260$ mg/L, $T = 20$ C, $pH = 11,0$.

Gráfica que muestra la concentración óptima en 10 g/L y que mayores concentraciones presentan un aumento de eliminación de cianuro poco significativo.

iv) *Efecto de la temperatura*, las pruebas hechas variando la temperatura en el rango de 20 a 35 °C (con una dosis de 10 g/L AC-CuO) indican que la temperatura no tiene un efecto significativo, como se ve a continuación:

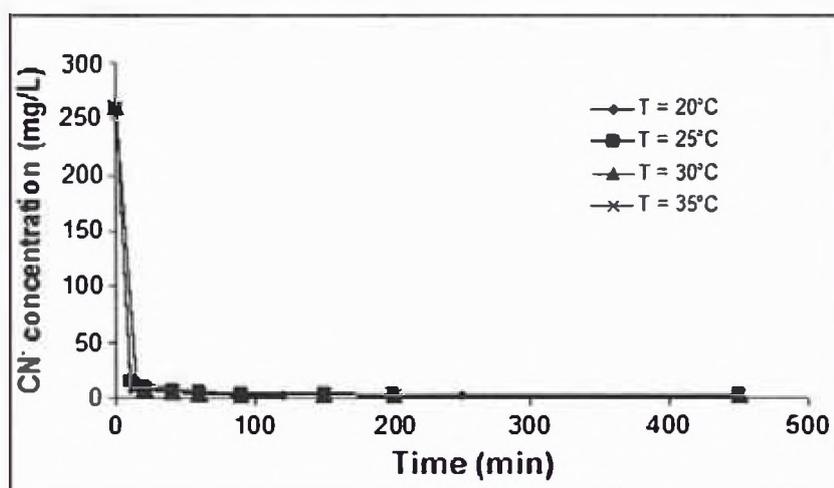


Fig. 3.4 Efecto de la temperatura. AC-CuO (10 g/L), $[H_2O_2]_0/[CN]_0 = 3$, $[CN]_0 = 260$ mg/L, pH = 11,0.

Como consecuencia las pruebas se pueden realizar a temperatura ambiente (20°C)

v) *Efecto de la estabilidad del AC-CuO*, este efecto se estudia reutilizando el AC-CuO (lavado con agua desionizada, y secado por unas horas a 60 °C) cuatro veces, en el cual se ve que hay una disminución en la efectividad de eliminación de la primera a la segunda utilización del AC-CuO, pero que para la tercera y cuarta se podría decir que la eliminación es la misma a la segunda utilización. Esto se ve a continuación:

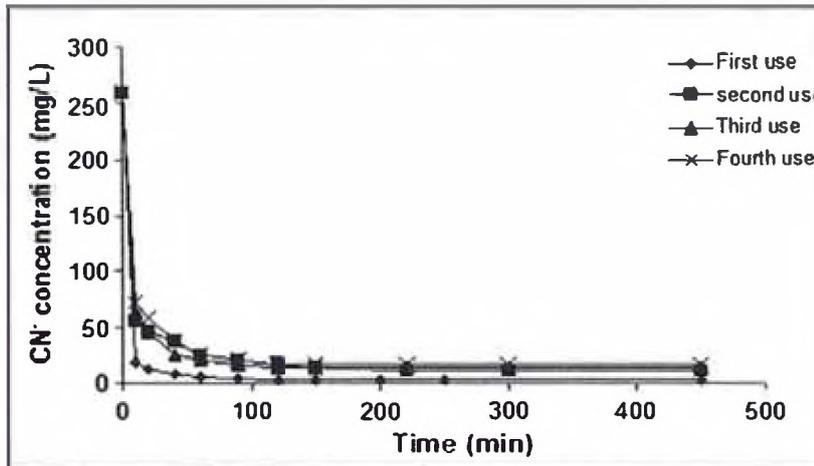


Fig. 3.5 Reutilización de la AC-Cu. AC-CuO (10 g/L), $[H_2O_2]_0/[CN]_0 = 3$, $[CN]_0 = 260$ mg/L, $T = 20^\circ\text{C}$, $pH = 11,0$.

De todo lo anterior se puede obtener como resumen que el proceso de eliminación de CN libre de una solución de 260 mg/L se puede lograr de forma óptima oxidándolo con H_2O_2 , con una relación de concentración inicial con respecto al cianuro de 3 a 1 es decir: $[H_2O_2]_0/[CN]_0 = 3$ utilizando como catalizador una dosis de 10g/L de carbón activado impregnado de cobre (5% W de Cu), a un pH de 11 y a temperatura ambiente; pudiéndose reutilizar varias veces el catalizador, como mínimo cuatro veces.

CONCLUSIONES

1. Se estudia los principales métodos y procesos que existen para la descontaminación de efluentes cianurados, en los que se indican las formas que existen para detoxificar estos efluentes, los cuales pueden ser aplicados en forma individual o conjunta según las necesidades del caso y las condiciones que presente el efluente.
2. Se describe un estudio publicado en un artículo de investigación, relacionado a la descontaminación de efluentes cianurados, en el cual aplican la conversión de cianuro a cianato mediante oxidación con H_2O_2 catalizado por carbón activado impregnado de cobre, en el que analizan los factores que contribuyen a un óptimo desarrollo de este proceso. Sin embargo, el estudio sólo ha estado enfocado a cianuro libre, mas no para cianuros complejos (WAD y SAD).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ADAMS, M.D.; *The chemical behaviour of cyanide in the extraction of gold. 1. Kinetics of cyanide loss in the presence and absence of activated carbon*, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1990, pag: 37-44
- [2] AHMED, SALIMA, ABDELMALEK, FARID, AMAOUCHE, BOUBEKEUR, AÏSSA, JAMAL BELKOUCH; *Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon*, Minerals Engineering 24 , Algeria, 2011, pag: 788–793.
- [3] ÁLVAREZ GARCÍA, RODRIGO; *Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro*, España, 2006, pag: 70-113
- [4] APHA, AWWA, WPCF; *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*, Díaz de Santos S.A. España, 1992, pag: 4-23 al 4-46.
- [5] BONAN, A.; TEIXEIRA, L. A. C. ; KOHLER, H. M. . *Kinetics of The Oxidation Of Free And Copper Cyanides In Aqueous Solutions With Hydrogen Peroxide*. In: J. P. Hager. (Org.). *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*. 1 ed. Warrendale, Pennsylvania, USA, 1994, pag: 357-368.
- [6] BOTZ, M.M.; *Overview of Cyanide Treatment Methods*. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, 2001, pag: 28-30.
- [7] BURRIEL MARTI, FERNANDO; *Química Analítica Cualitativa*, Editorial Paraninfo S.A., España 1991, pag: 404-408, 583, 588, 878-884, 900.
- [8] COTTON, WILKINSON; *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa S.A., Mexico, 1999, pag: 148,149, 449, 450.
- [9] DEAN, JOHN A.; *Lange Manual de Química, Tomo II*; 13ª. Edición, Mc Graw-Hill, México, 1990, pag: 5-80, 6-6 al 6-20.
- [10] MARS DEN, J. & I. HOUSE; *The chemistry of gold extraction*. Editorial Ellis Horwood, USA, 2006, pag: 470-498.
- [11] SMITH, BOTZ, MUDDER; *Chemistry and treatment of cyanidation wastes*. Mining Journal Books Ltd., London, Pennsylvania, USA: The Minerals, Metals and Materials Society, 2001, pag: 73-121, 239-335.
- [12] VENKATADRI, R. y PETERS, R.W.; *Chemical Oxidation Technologies; Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis*, Haz. Waste Haz. Mat., 10, 1993, pag: 107-149.
- [13] YOUNG, C.A. y T.S. JORDAN; *Cyanide remediation; current and past technologies*. Proceedings of the 10th annual Conference on Hazardous Waste Research, 2000, pag: 104-129.