

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1. ¿Qué es el Cianuro?

Cianuro es un término general que se aplica a un grupo de sustancias químicas que contienen carbono y nitrógeno, los compuestos de cianuro contienen sustancias químicas (antropogénicas) que se encuentran presentes en la naturaleza o que han sido producidas por el hombre, existen más de 2000 fuentes naturales de cianuro, entre ellas, distintas especies artrópodos, insectos, bacterias, algas, hongos y plantas superiores, las principales formas de cianuro producidas por el hombre es el cianuro de hidrógeno (HCN) gaseoso, el cianuro de sodio (NaCN) y cianuro de potasio (KCN) [1].

El cianuro es una sustancia tóxica que puede ser letal si se ingiere o se inhala en cantidades suficientes, esto también sucede con muchas otras sustancias químicas como la gasolina y los productos habituales para la limpieza del hogar, al igual que miles de otras sustancias químicas que se utilizan en nuestros procesos industriales modernos, el conocimiento, los procedimientos adecuados de manipulación y una actitud responsable son fundamentales para el uso seguro y beneficioso del cianuro.

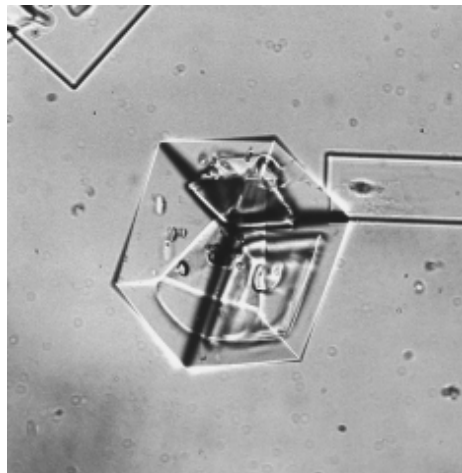


Figura 1. Vista microscópica de los cristales de cianuro en formación [1].

La minería es una actividad industrial que utiliza una cantidad significativa de cianuro aproximadamente un 20% de la producción total, desde 1887, la solución de cianuro se han utilizado principalmente para extraer oro y plata de mineral, que de otro modo no podrían extraerse eficazmente, además el cianuro se utiliza en concentraciones bajas como un reactivo de flotación para ayudar a recuperar metales como plomo, cobre y zinc [1].

II.1.1. Usos Industriales del Cianuro.

El cianuro es uno de los principales compuestos utilizados por la industria química debido a su composición de carbono y nitrógeno, ambos elementos comunes, y a la facilidad con la cual reacciona con otras sustancias, anualmente se utilizan más de un millón de toneladas de cianuro, que representan alrededor del 80% de la producción total, en la producción de químicos orgánicos como el nitrilo, el nylon y los plásticos acrílicos, otras aplicaciones industriales incluyen la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el endurecimiento del acero, las aplicaciones fotográficas y la producción de goma sintética [1].

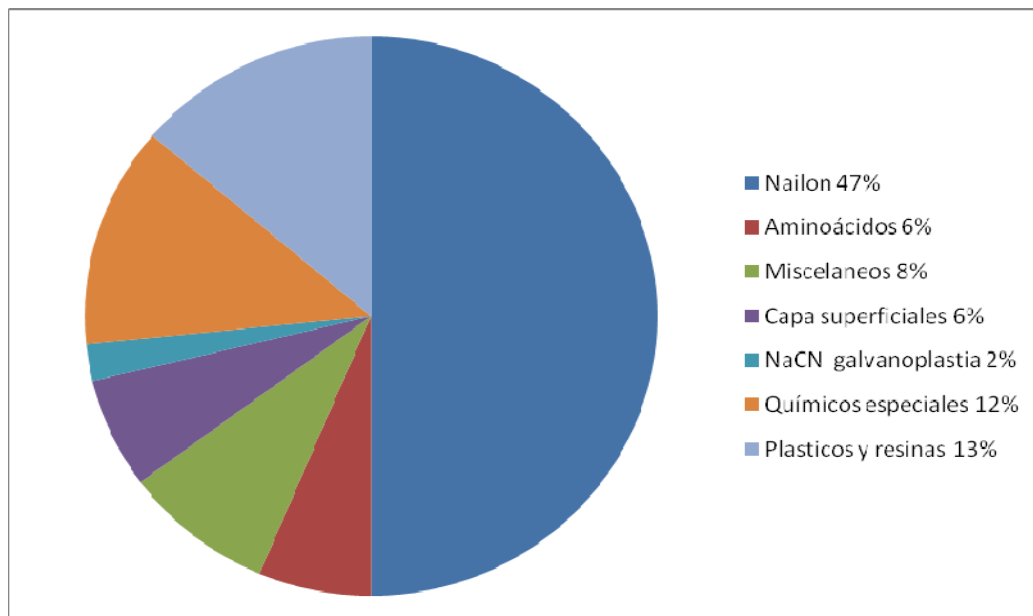


Figura 2. Usos del cianuro de hidrógeno [2].

Los cianuros de hierro se utiliza con frecuencia como aditivo antiaglutinante en la sal utilizada para fundir el hielo en los caminos, aunque ya no es muy recomendable su aplicación debido a que el cianuro es muy contaminante para el ambiente; el cianuro de hidrógeno gaseoso se ha utilizado ampliamente para exterminar a los roedores y depredadores grandes; y, en la práctica hortícola, para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas.

Además, el cianuro se utiliza en productos farmacéuticos como el laetril, una sustancia para combatir el cáncer, y el nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial, los compuestos de cianuro también se utilizan en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen las cicatrices.

El 20% restante de la producción de cianuro se utiliza para fabricar cianuro de sodio, una forma de cianuro cuyo manejo es relativamente fácil y seguro, de este porcentaje, el 90%, es decir, el 18% de la producción total, se utiliza para la extracción minero metalúrgica en todo el mundo [1,3].

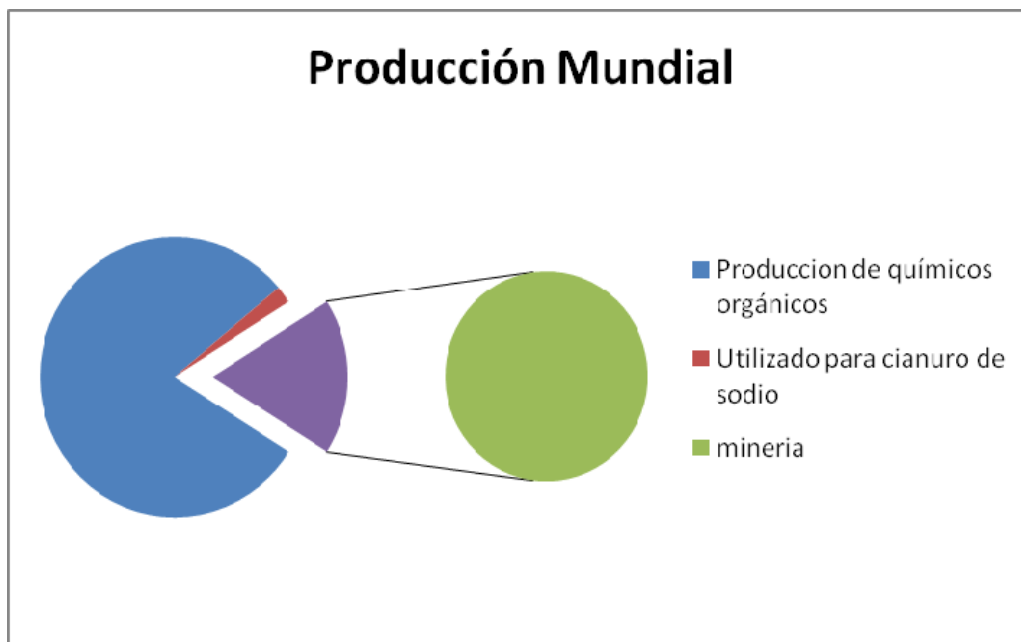


Figura 3. Usos industriales del cianuro de hidrógeno [2].

Más del 90% de la recuperación de oro del mundo se basa en la utilización de cianuro, hay minas de oro y plata en todo el mundo, aunque la producción se está concentrando cada vez más en América del Sur y Australia, en minas a cielo abierto y lixiviación en pila [3].

II.1.2. Uso del Cianuro en la Producción de Oro.

Una de las razones para el alto valor adjudicado al oro es su resistencia al ataque de la mayoría de los químicos, una excepción es el cianuro o más específicamente, una solución que contiene cianuro y que disuelve el metal precioso, el cianuro se utiliza en minería para extraer oro (y plata) del mineral, en particular mineral de baja ley y mineral que no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración y la separación por gravedad [1].

II.2. El Cianuro en la Industria Minero Metalúrgica.

II.2.1. Generalidades.

Una gran variedad de compuestos de cianuro y sus derivados están presentes en la solución pobre (barren) o efluentes residuales que salen de las plantas extractivas de oro/plata y de los laboratorios metalúrgicos de investigación, ellos pueden ser clasificados en tres grandes grupos [3].

- Cianuro libre
- Complejos de cianuro
- Complejos débiles y fuertes del cianuro

Juntos los tres compuestos de cianuro constituyen el “cianuro total”, al conocer la química de estos tres tipos de cianuro se puede comprender su comportamiento respecto de la seguridad y el ambiente [1].

Scout (1981) definió estos compuestos como cianuro libre, compuestos simples (fácilmente solubles y relativamente insolubles), complejos débiles, complejos moderadamente fuertes y complejos fuertes [3].

II.2.2. Cianuro Libre.

Cianuro libre es el término utilizado para describir tanto el ion de cianuro (CN^-) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución, las briquetas sólidas de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el ion de sodio y el anión de cianuro (CN^-), el anión de cianuro se combina luego con el ion de hidrógeno para formar HCN molecular, la concentración del ión de hidrógeno en el agua del proceso se expresa mediante el conocido parámetro pH.

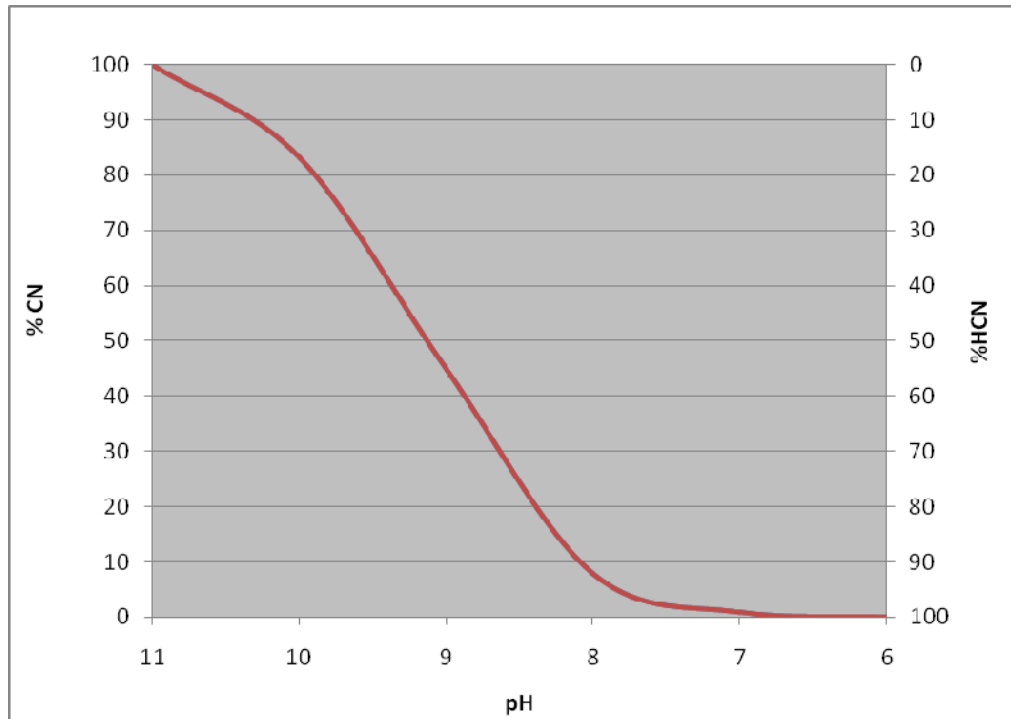


Figura 4. Relación entre HCN y CN con el pH [4].

Casi todo el cianuro libre está presente como HCN cuando hay abundantes iones de hidrógeno presentes, es decir, a un valor de pH de 8 o menos, este HCN, puede volatizarse y dispersarse en el aire, cuando el pH es superior a 10.5, hay pocos iones de hidrógenos presentes y casi todo el cianuro libre está presente como CN^- , en condiciones normales de temperatura y presión, la concentración de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de 9.38 [1].

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 elaborados procesos de tratamiento y mecanismos naturales de atenuación, los procesos biológicos, químicos y físicos que afectan a las concentraciones de cianuro en el agua, el suelo y el aire han sido extensamente estudiados durante las últimas décadas, de modo que su comportamiento en el ambiente es bien conocido.

Una de las reacciones más importante que afectan a la concentración de cianuro libre es la volatilización del HCN, que, al igual que la mayoría de los gases, se separa del agua y escapa al aire, el cianuro libre no es persistente en la mayoría de las aguas superficiales porque el pH de dichas aguas generalmente es de 8, de modo que el HCN se volatiliza y dispersa, la volatilidad del cianuro de hidrógeno y su posterior transformación en compuestos benignos 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 [1].

Los procesos naturales pueden reducir por si 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 estanques para procesamiento y depósitos de relaves, a menudo a niveles por debajo de lo establecido en los reglamentos o incluso por debajo de los límites de detección.

Sin embargo, en la planta de extracción de oro, los operadores mantienen el pH de la solución a valores cercanos a 10.5 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 [1].

II.2.3. Complejos de Cianuro.

Aunque las soluciones que contienen cianuro se utilizan en la minería porque reaccionan con el oro, también reaccionan con otros metales, el mineral aurífero casi siempre contiene otros metales, entre ellos hierro, cobre, zinc, níquel y plata, así como otros elementos como el arsénico en la mayoría de los cuerpos mineralizados, las concentraciones de otros metales típicos son mayores que la concentración de oro en varios órdenes de magnitud, por ejemplo, un mineral aurífero de baja ley apropiado para lixiviación con cianuro podría contener 0.5 a 1 gramo de oro por tonelada (0.5 a 1 parte por millón (ppm) de oro); por el contrario, la concentración de hierro de las rocas cristalinas promedio es de aproximadamente 3.5% (35000 ppm), los metales como el cobre, zinc y níquel pueden estar presentes en concentraciones que varían entre decenas y miles de partes por millón, la tabla 1 muestra que pueden disolverse cantidades significativas de otros metales cuando el mineral que los contiene se lixivia con soluciones de cianuro [1].

Tabla 1. Análisis de soluciones estériles [5].

| RANGO DE CONCENTRACIÓN Miligramos por litro (mg/lit) | |
|---|---------|
| Cianuro total | 50-2000 |
| Arsénico | 0-115 |
| Cobre | 0.1-300 |
| Hierro | 0.1-100 |
| Plomo | 0-0.1 |
| Molibdeno | 0-4.7 |
| Níquel | 0.3-35 |
| Zinc | 13-740 |

Los análisis químicos de las soluciones utilizadas en los procesos y de los efluentes residuales derivados del procesamiento indican que la mayor parte del cianuro en solución está químicamente ligado a metales distintos de las pequeñas cantidades de oro o plata, cuando los elementos químicos se combinan en una solución para formar especies solubles, los químicos se refieren a ellas como “complejos”, existe una amplia gama de interacciones químicas y físicas entre los componentes de los complejos, algunos complejos son muy estables, mientras que otros se destruyen muy fácilmente, los químicos analíticos pueden definir la estabilidad relativa de los complejos de cianuro de diferentes metales con gran precisión, la evaluación de la cantidad y los tipos de cianuro es importante para todos los aspectos del uso del cianuro, es importante poder distinguir tanto con exactitud como con precisión entre los distintos compuestos de cianuro para asegurar la elección de una metodología eficaz de detoxificación.

II.2.4. Complejos Débiles y Fuertes del Cianuro.

Convencionalmente, los químicos en cianuro distinguen entre los complejos “débiles” y “fuertes” de cianuro, los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros “disociables en ácido débiles” o cianuro DAD (WAD), pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientales significativas de cianuro libre, los complejos débiles incluyen complejos de cianuro de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc, el grado al cual se disocian estos complejos depende en gran medida de pH de la solución [1].

Por otra parte, los complejos fuertes de cianuro se degradan mucho más lentamente que el cianuro DAD en condiciones químicas y físicas normales, los complejos de cianuro de oro, cobalto y hierro son fuertes y estables en solución, esta estabilidad del complejo oro cianuro es un factor clave en el uso de cianuro para la extracción de oro del mineral, una vez que el oro entra a la solución ligado al cianuro, permanece complejado con el cianuro hasta que las condiciones del proceso se combinan con el fin de removerlo de la solución, el cobalto se presenta únicamente en trazas, pero el hierro está virtualmente presente en todos los materiales geológicos, para la mayoría de las situaciones

mineras, los complejos fuertes de cianuro son predominantemente cianuro de hierro [1].

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 de la solución y la intensidad de la luz, especialmente de la radiación ultravioleta.

Tabla 2. Estabilidad relativa de los complejos de cianuro en agua [6].

| Estabilidad relativa se los complejos de cianuro en agua. | | |
|--|---|---|
| Términos | Ejemplos presentes en soluciones de procesamiento de oro y plata | |
| 1. Cianuro libre | CN ⁻ , HCN | |
| 2. Compuestos simples a) Fácilmente solubles b) Realmente insolubles | NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂ Zn(CN) ₂ , CuCN, Ni(CN) ₂ , AgCN | |
| 3. Complejos débiles (fácil de ionizar) | Zn (CN) ₄ ⁻² , Cd(CN) ₃ ⁻ , Cd(CN) ₄ ⁻² | |
| 4. Complejos moderadamente fuertes (moderadamente ionizables) | Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(CN) ₃ ⁻² , Ni(CN) ₄ ⁻² , Ag(CN) ₂ ⁻ | |
| 5. Complejos fuertes (muy estables) | Fe(CN) ₆ ⁻⁴ , Co(CN) ₆ ⁻⁴ , Au(CN) ₂ ⁻ | |
| 6. Inorgánicos (inestables) | SCN ⁻ , CNO ⁻ | |
| 7. Orgánicos (Nitrilos) | Alifáticos | Acetonitrilo, Acilonitrilo, Adiponitrilo, Propionitrilo |
| Orgánicos (Nitrilos) | Aromáticos | Benzonitrilo |

Los complejos se enumeran en el orden de aumento relativo de estabilidad, a medida que se forman los complejos-cianuro se hacen más estables que el cianuro libre, sin embargo, si el cianuro total son los residuos finales, este tratamiento se convierte en un problema serio y costoso debido a la estabilidad extrema de los complejos fuertes.

La forma en la cual el cianuro ocurre en los relaves de flotación y del proceso de cianuración depositados no está bien definidos, el cianuro puede estar adsorbido químicamente o físicamente en las superficies del mineral ganga del relave y/o con los componentes metálicos y no-metálicos del relave para producir complejos cianuro y cianatos en las superficies minerales o en las soluciones intersticiales, cada forma de cianuro influye o cambia el impacto medioambiental de diversas maneras y los métodos de tratamiento de atenuar los problemas ambientales, por consiguiente, también varían [1].

II.2.5. Análisis y Monitoreo del Cianuro.

El cianuro generalmente se determina mediante uno de los siguientes métodos analíticos: análisis de cianuro total o análisis de cianuro DAD (disociable en ácido débiles), el primero se utiliza para determinar el cianuro total en soluciones, incluso el cianuro libre y los cianuros ligados a metales, como los cianuros de hierro no tóxicos y más estables, el procedimiento analítico para determinar el cianuro DAD se utiliza para las formas libres y complejas de cianuro, excepto para el cianuro de hierro, un método más antiguo pero que todavía se emplea en lugar del análisis de cianuro DAD es el denominado “cianuro dócil a la cloración” [1].

Los análisis de cianuro son necesarios para controlar las operaciones, evaluar la toxicidad y el cumplimiento normativo, así como para informar al público sobre la manipulación de materiales peligrosos, monitorear el cianuro durante y después la recuperación del oro es esencial para la buena práctica operativa y la protección de la salud y el ambiente, con el fin de asegurar la calidad de la información disponible y tomar decisiones, son necesarios rigurosos protocolos de muestreo y procedimientos analíticos, esto exige una estricta planificación y un desempeño excelente por parte del personal entrenado para trabajar con sistemas diseñados y administrados correctamente [1].

II.3. Métodos de Cianuración de Menas de Oro y Plata.

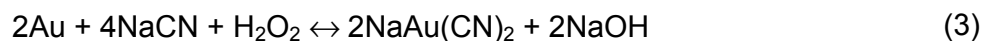
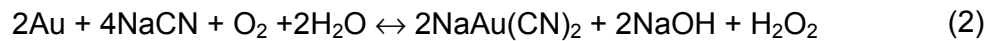
II.3.1. Reacciones Químicas del Proceso de Cianuración.

Las reacciones entre el cianuro y los metales preciosos han sido propuestas por muchos investigadores, Elsner fue el primero que propuso la reacción química de disolución del oro por cianuros alcalinos [3, 7].

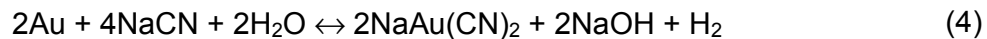
Ecuación de Elsner:



Ecuación de Bodlander:



Ecuación de McArthur-Forrest:



La reacción global de las ecuaciones de Bodlander está dada por la ecuación de Elsner, la cual es universalmente aceptada como la reacción estándar de cianuro y oro [3].

Termodinámicamente no es posible la ecuación de McArthur-Forrest, porque durante la cianuración no hay producción de H_2 lo que confirma la validez de la ecuación propuesta por Elsner, donde el O_2 juega un rol fundamental [7].

Entonces, la cianuración es un proceso que se aplica al procesamiento de las menas con contenido de oro, desde hace más de 100 años, se basa en que el oro nativo, plata o distintas aleaciones entre estos, son solubles en soluciones alcalinas diluidas, regidas por la ecuación de Elsner [3].

II.3.2. Cinética de la Cianuración del Oro.

La disolución del oro por cianuración, es un proceso de corrosión electroquímica con reacción heterogénea, ocurrió en la interfase del área anódica y catódica.

La corriente anódica está limitada por la difusión del CN^- a la superficie, mientras que la corriente catódica está limitada por la velocidad de difusión del oxígeno, donde la velocidad de difusión del oxígeno y del ión cianuro es directamente proporcional a la concentración de ellos en la solución y el aumento en la agitación para un estado estacionario

$$C_{\text{corrosión}} = K_{\text{ia}} = K_{\text{ic}} \quad (5)$$

La velocidad de disolución de oro es directamente proporcional a la corriente de corrosión o densidad de corriente.

En base a diferentes estudios, se puede establecer que la velocidad de disolución del oro puede estar controlada por.

- Velocidad de difusión del oxígeno por capa límite.
- Velocidad de difusión del cianuro.
- Pasivación de la superficie del oro.

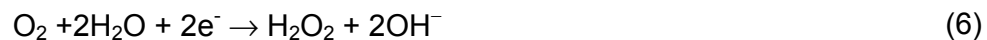
Cuando el proceso está controlado por difusión, la relación de concentraciones CN^- a O_2 es importante.

- A bajas concentraciones de cianuro, la velocidad de disolución depende solamente de ella.

- A bajas concentraciones de oxígeno, la velocidad será proporcional a la concentración de oxígeno e independiente a la concentración de cianuro.
- La velocidad límite teórica se alcanza cuando $(\text{CN}^-)/(\text{O}_2) = 6$.

La reacción que se generan dentro de la celda electroquímica en el proceso de disolución del oro por el cianuro y oxígeno son los siguientes:

Área catódica



Área anódica



De estas 2 reacciones se llega a una conclusión que el oro se disuelve según las reacciones de Elsner y Bodlander, Finkelstein propone que la mayor parte del cianuro se disuelve por la primera ecuación y en menor proporción por la segunda [7].

Las operaciones minero metalúrgicas que utilizan la tecnología de extracción por medio de la lixiviación con cianuro en minas a cielo abierto se componen de seis elementos principales, que son:

- La fuente del mineral o mina
- La plataforma y la pila
- La solución de cianuro
- Un sistema de aplicación y recolección
- Los estanques de almacenamiento de solución
- Una planta para la recuperación de metales



Figura 5. Diagrama del proceso operativo [8].

Para que esta lixiviación se produzca, la solución lixivante debe contener tres componentes químicos esenciales, estos componentes son: el ion cianuro (CN^-), el oxígeno disuelto en la solución (O_2) y el ion hidroxilo (OH^-), los dos primeros son los reactantes químicos que disuelven a los metales preciosos en la forma de complejos y el último es el componente esencial que le da el carácter alcalino a la solución, permitiendo el accionar químico del ion cianuro en forma más eficiente, menos riesgosa y una operación económica debido a los siguientes aspectos positivos:

- La lixiviación en ambiente alcalino es más selectiva respecto a la ganga.
- Las soluciones alcalinas corroen menos a los materiales de los equipos utilizados (acero, madera, hormigón, etc.).
- Facilidad de la deposición de los relaves y efectuar un mejor control de la contaminación ambiental.

Las principales variantes de lixiviación son:

1. La lixiviación por agitación
2. La lixiviación por percolación

II.3.3. Lixiviación por Agitación.

Las menas son molidas a tamaños menores a las 150 mallas (aproximadamente tamaño menores a los 105 micrones), es agitada con solución cianurada por tiempos que van desde las 6 hasta las 72 horas, la concentración de la solución cianurada está en el rango de 200 a 800 ppm (partes por millón equivale a gramos de cianuro por metro cúbico de solución), el pH debe de ser alto, entre 10.5 a 11.5 para evitar la pérdida de cianuro por hidrólisis (generación de ácido cianhídrico, HCN, altamente venenoso) y para neutralizar los componentes ácidos de la mena, para evitar lo anterior se utiliza cal, para mantener el pH alcalino, se adiciona lo necesario para mantener la concentración de CaO libre en la solución por encima de 100 gr/m³, la velocidad de disociación del oro nativo puede depender entre otros factores, del tamaño del mineral, grado de liberación, contenido de plata, etc., es práctica común remover el oro grueso (partículas de tamaño mayores a 150 mallas o 105 μm), tanto como sea posible, mediante concentración gravitacional antes de la cianuración, de manera de evitar la segregación y pérdida del mismo en varias partes del circuito, es de suma importancia aparte de determinar la naturaleza de los minerales de oro, poder identificar la mineralogía de la ganga, ya que esta puede determinar la efectividad o no de la cianuración, esto porque algunos minerales de la ganga pueden reaccionar con el cianuro o con el oxígeno, restando de esa manera la presencia de reactivos necesaria para llevar adelante la solubilización del oro [3].

Se realizan ensayos a escala de laboratorio, con el objeto de determinar las condiciones óptimas para el tratamiento económico y eficiente de la mena.

Las variables a determinar son las siguientes:

- Consumo de cianuro por tonelada de mineral tratado.
- Consumo de cal por tonelada de mineral tratado.
- Óptimo grado de molienda.

- Tiempo de contacto, ya sea en la lixiviación por agitación como en la lixiviación por percolación.
- Concentración más conveniente del cianuro en la solución.
- Dilución más adecuada de la pulpa.

II.3.4. Lixiviación por Percolación.

Este método es utilizado para extraer partículas microscópicas de oro desde sus menas, se ha convertido en el proceso más ampliamente utilizado para la extracción de oro y plata en la industria minero metalúrgica, el mineral y roca son removidos de la mina por explosivos luego transportado a la planta para ser triturados a partículas más pequeñas y emplazando en las pilas, previamente compactadas con arcillas o con mantas de polietileno.

La solución de cianuro, la cual disuelve al oro de la mena triturada, es irrigada y percola a través de la pila, la lixiviación puede llevarse a cabo en algunos días o varios meses, dependiendo del tipo de mineral o mena y sobre el procedimiento de lixiviación a emplearse.

Las solución enriquecida de oro y plata se colecta sobre el piso impermeable, dispuesto en forma ligeramente inclinada que hace que fluya hacia el tanque de almacenamiento, desde ahí se almacena al circuito de recuperación.

Este circuito de recuperación de oro y plata, desde las soluciones cianuradas diluidas, las que contienen los metales nobles en solución, puede ser de dos tipos: [3].

- Adsorción con carbón activado
- Cementación de oro con zinc

El oro y/o plata que ha sido solubilizado con cianuro se puede recuperar por el sistema de adsorción en carbón activado o por el sistema Merrill-Crowe, el sistema de adsorción en carbón activado no requiere energía eléctrica o

adiciones de zinc, y es el método preferido para capturar el oro, esta captura no es una reacción química, sino un enlace físico relacionado con los microporos en el carbón, este enlace es débil con alcalinidad alta y si la solución preñada se mantiene a pH muy alto, el carbón no captura tanto oro como a un pH más bajo, este enlace se usa para despojar el oro del carbón en el sistema de recuperación.

Los minerales de oro generalmente van acompañados de plata, la cual también se disuelve con cianuro y se recupera junto con el oro, sin embargo, si se utiliza el sistema de recuperación con carbón activado para la recuperación de oro, este puede sobrecargarse fácilmente con plata, bajo estas circunstancias se recomienda el sistema de recuperación Merrill-Crowe como una mejor alternativa, de otro modo, se puede precipitar la plata en una solución de cianuro utilizando sulfuro de sodio a una relación de 8.5 gr de sulfuro de sodio por 1 gr de plata, el sulfuro de plata resultante se precipitará rápidamente en presencia de cal o algún floculante [9].

Las reacciones químicas que resultan cuando el oro se disuelve en una solución débil de cianuro es que el oro, el cianuro, el oxígeno y el agua se combinan para formar un complejo de oro-cianuro, peróxido de hidrógeno y un radical hidróxido.

En el caso de lixiviación en montones, el pH óptimo está entre 10.5 a 11.5, para tener una lixiviación eficiente, el oro debe de estar libre, con partículas finas que no contengan cianicidas (sulfuros auríferos, calcopirita, malaquita, magnetita, hematita, goethita, covelita, calcosita y marcasita) o impurezas (carbonatos, iones de fierro, níquel, cobre, zinc, manganeso) que pueden destruir el cianuro o inhibir la reacción de disolución [9].

Durante la reacción debe haber suficiente oxígeno disponible disuelto en la solución de cianuro, este oxígeno se introduce en la solución de cianuro como si fuera rociado sobre el montón, el oxígeno absorbido y el dióxido de carbono del aire también ocasionan pérdidas químicas de cianuro, creando carbonato de sodio y de amonio y cianuro de hidrógeno.

El compuesto de cianuro-oro-oxígeno es estable en un rango de pH de por lo menos 9.5 a 11, un montón ácido consumirá todo el cianuro que se ponga en él, sin embargo, el compuesto oro-cianuro permanecerá en la solución [9].

La plata también se disuelve en la solución de cianuro y sigue al oro a través del proceso, los minerales de sulfuro de hierro, los cuales son constituyentes comunes de los minerales de oro, se oxidan durante la lixiviación con cianuro, dando como resultado la formación de ácido, estos ácidos se neutralizan por la cal utilizada en la secuencia de lixiviación, los minerales de cobre pueden ser disueltos por la solución de lixiviación y por lo tanto consumir grandes cantidades de NaCN y oxígeno, las concentraciones de cianuro que se utiliza normalmente en la lixiviación en montones se combinan con cantidades de minerales de cobre relativamente grandes, las soluciones débiles de cianuro (1 parte en 10000), se combinan con cantidades mucho menores de estos minerales, esto representa una ventaja cuando se lixivian minerales de oro y cobre, donde la recuperación de oro se evita en una solución débil y el consumo de cianuro es mucho más reducido [9].

Los minerales que contienen arsénico pueden interferir con la cianuración, los sulfuros de este metal reaccionan rápidamente con cianuro, la arsenopirita tiene un efecto adverso en la lixiviación de oro y la estibinita inhibe la cianuración, los iones de fierro, níquel, cobre, zinc y manganeso retardan la cianuración de oro, en algunos casos los minerales carbonáceos que se encuentran en la naturaleza en minerales de oro de tipo sedimentario, actúan como absorbentes de oro en solución, esta característica conocida como pérdida preliminar, se puede superar mediante la tostación, tratando el mineral con cloruro o utilizando acción bacteriana.

II.3.5. Agua y Balance de Agua.

Aunque la lixiviación en montones se puede llevar a cabo en casi cualquier clima, se comporta mejor donde la evaporación excede a la lluvia, esto se debe a que las soluciones utilizadas en la lixiviación en montones son valiosas y

también tóxicas, por lo que el descargarlas al medio ambiente puede ser muy costoso, se puede manejar climas extremos sin lluvias o climas ecuatoriales lluviosos, pero esto con un costo adicional, en el primer caso, la falta de agua, excepto en los pozos, por lo general significa que la fuente de agua está contaminada con sales disueltas; estas sales ocasionan problemas relativamente menores comparados con el segundo caso, donde la lluvia es tanta y tan persistente que las soluciones podrían, tener que ser descargadas al medio ambiente si las instalaciones se dejaran al descubierto.

Las sales disueltas en el agua por lo general son cloruro de sodio, carbonato de sodio, sulfato de magnesio y sulfato de sodio, el hidróxido de magnesio es un contaminante muy malo porque limita el pH de la solución de lixiviación de 8.5 a 9.5 causando pérdidas excesivas debido a la gasificación, una forma de sobreponerse a estas pérdidas es cubrir el sistema complejo de la mejor forma posible, de manera que el gas de cianuro de hidrógeno permanezca disuelto en la solución, y no se escape a la atmósfera, aunque esto no es práctico en montones grandes, se puede usar en instalaciones pequeñas, donde es factible colocar una cubierta de plástico sobre el montón, y usar el diseño de planilla en charco [9].

La mayoría de las sales disueltas son inofensivas al cianuro y a la lixiviación, sin embargo, pueden ocasionar fallas en el carbón en las columnas de adsorción.

La mayoría de las operaciones de lixiviación en montones utilizan cal para controlar el grado de alcalinidad requerido en la solución de lixiviación, la formación de carbonato de calcio, mediante la reacción del dióxido de carbono en el aire con la cal en solución, es un subproducto indeseable, el carbonato de calcio típicamente crea una cubierta en las tuberías y tapa los orificios de los rociadores o líneas de goteo, sin embargo, el peor problema ocurre cuando el carbón activado adsorbe el carbonato y esto reduce drásticamente la capacidad del carbón para capturar el oro en la solución, una carga de cerca del 6% de carbonato de calcio en carbón activado reduce la capacidad del cargado de oro a la mitad como se puede ver en la figura 6 [9].

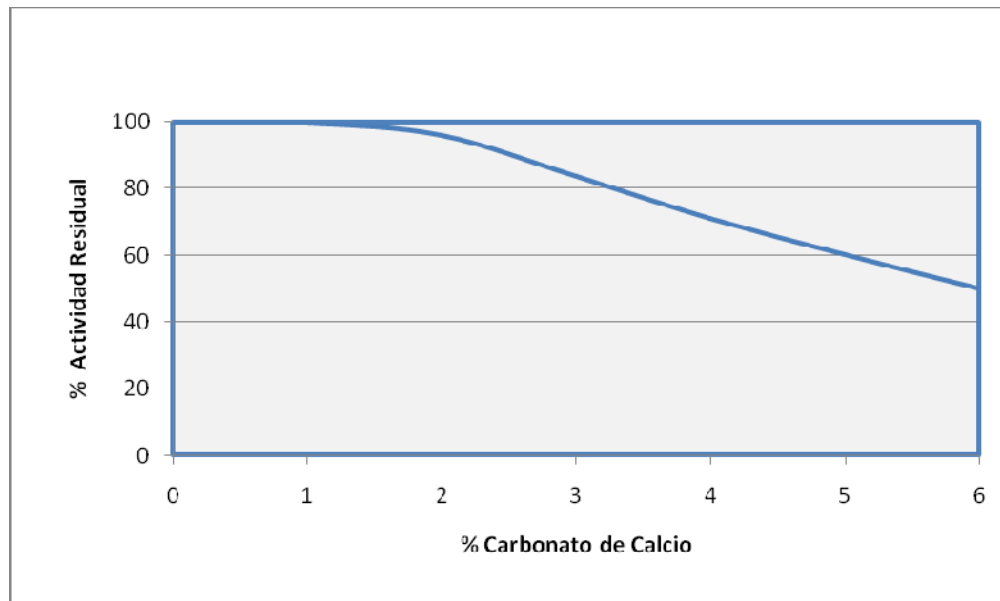


Figura 6. Porcentaje residual de actividad cinética como función del carbonato de calcio cargado en el carbón [9].

II.3.6. Carbón Activado.

El carbón activado, es un material orgánico el cual tiene una estructura esencialmente grafitica, tiene una superficie específica extremadamente grande debido al alto desarrollo interno de la estructura porosa y un área superficial específica que excede de $1000 \text{ m}_2/\text{gr}$ no son comunes, como resultado el carbón activado ha encontrado diversas aplicaciones industriales ya sea en procesos de separación de gas y líquido, sin embargo, su uso en la industria de la recuperación de oro ha sido solamente difundida desde 1980 [10].

El carbón activado que se utiliza normalmente en las minas, se fabrica a partir de la cáscara del coco, debido a su dureza, lo que lo hace más resistente a la abrasión y a la rotura, además su capacidad de adsorción es mayor que los carbones activados fabricados de otros materiales (grafito, madera o coque) [3, 9].

Las más importantes propiedades del carbón activado para la extracción del oro son:

- Capacidad de adsorción de oro
- Velocidad de adsorción de oro
- Esfuerzo mecánico y resistencia al uso
- Características de reactivación
- Distribución del tamaño de partícula

Otras consideraciones no técnicas, tales como el costo, disponibilidad y servicio para el suministrador también afecta la selección del carbón [9].

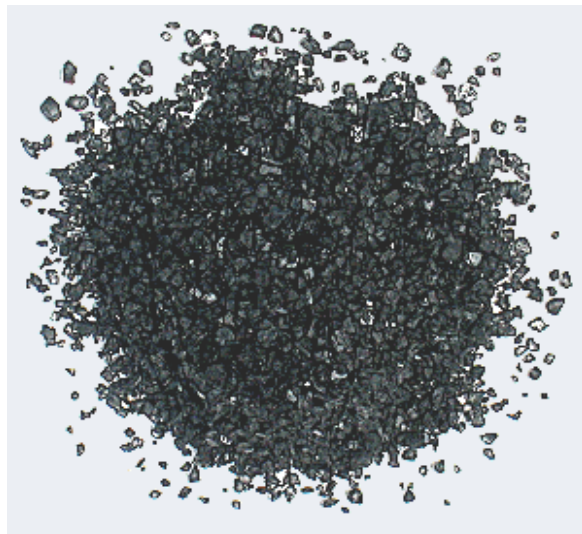


Figura 7. Carbón activado [11].

II.3.6.1. Propiedades Físicas del Carbón Activado.

El carbón activado tiene una estructura similar aunque menos ordenada que la del grafito, a partir de estudios de rayos X ha sido sugerido que el carbón activado tiene dos estructuras básicas:

1. Regiones pequeñas de cristalinidad elemental compuestas de capas aproximadamente paralelas de átomos ordenados hexagonalmente.

2. Una desordenada, cadena cruzada, red espaciada de carbonos hexagonales, el cual es más pronunciado en carbonos formados de materiales de alto contenido de oxígeno.

El proceso de activación se genera en un área superficial interna extremadamente grande, la cual es prácticamente infinita relativa a la cara exterior del granulo de carbón, y un amplio rango de tamaño y forma de poro, desafortunadamente no es posible determinar exactamente la forma de los poros y esto lleva a alguna dificultad en expresar el tamaño de poro.

II.3.6.2. Propiedades Químicas del Carbón Activado.

Las propiedades adsorptivas del carbón activado no son solamente determinadas por el área, sino además por sus propiedades químicas, aquellas características son menos entendidas, sin embargo, la actividad del carbón es atribuida a los efectos que se le listan a continuación:

1. Distribuciones en la estructura microcristalina, tales como cuñas y efectos dislocantes, los cuales resultan en la presencia de valencias residuales en el carbón, esto afecta la adsorción de ambas especies polares y polarizables.
2. La presencia de los elementos disputados químicamente tales como oxígeno e hidrógeno en el material fuente, o depósitos químicos entre el carbón y especies en la activación con gas, la naturaleza de oxígeno e hidrógeno depositado químicamente del tipo de material fuente y de las condiciones de activación, tales como la composición de atmósfera y temperatura.
3. La presencia de material orgánica, por ejemplo, los componentes de ceniza y agente impregnantes, los cuales suelen ser perjudiciales para la adsorción o suelen estimular adsorción específica.

Para algunos en gran parte los efectos dados son interactivos, por ejemplo, las impurezas inorgánicas pueden crear desórdenes dentro de la red del carbón, resultado de la formación de defectos en los cuales el oxígeno puede ser preferencialmente adsorbido durante la activación.

Los carbones activados han sido divididos en dos tipos:

- Carbones H
- Carbones L

Los carbones H son formados a temperaturas mayores a 700°C, típicamente alrededor de 1000°C y son caracterizados por su habilidad para adsorber iones hidrógeno cuando son sumergidos en agua, por lo tanto, reducen el pH en la solución bulk, los carbones L son activados por debajo de 700°C usualmente entre 300 a 400°C y preferentemente adsorben iones hidroxilos, los carbones activados con vapor son generalmente usados para la recuperación de oro y predominantemente tiene características de carbón tipo H [10].

El oxígeno es quimisorbido sobre el carbón más fácilmente que otros elementos y los complejos de C-O que son formados pueden influenciar reacciones superficiales, humedecimiento, electricidad y propiedades catalíticas del carbón, aproximadamente el 90% de oxígeno sobre las superficie es considerada como grupos funcionales, los restantes existen como enlaces neutrales en otros puentes [10].

Algunos factores que influyen en la cantidad de oro que puede cargar un carbón activado son:

- La concentración en las soluciones de cianuro
- La relación de oro a plata
- El pH de la solución de lixiviación
- La concentración de impurezas

- La velocidad de flujo de alimentación
- El tipo y tamaño de partícula del carbón granular empleado

Las cargas típicas se obtienen comercialmente en un rango de 6000 a 12000 g de oro, o una combinación de complejos de oro y plata, por tonelada de carbón, sin embargo, el fenómeno de adsorción de una gran variedad de sustancias orgánicas y de constituyentes inorgánicos tales como ácido silícico e impurezas reducen la habilidad de cargar el carbón con metales preciosos [9].

Las partículas de carbón más finas adsorben cantidades mayores de oro a una velocidad más rápida que el carbón grueso; sin embargo, el tamaño de la malla no debe ser tan pequeño que se pierda carbón en la etapa de adsorción, estas pérdidas pueden ocurrir como flujo sobrenadante de una columna a la siguiente y luego en la solución estéril, un carbón de tamaño más pequeño requiere una velocidad hacia arriba más lenta reduciendo por lo tanto la capacidad del sistema [9].

El carbón tiene la capacidad de adsorber el complejo de oro-cianuro de todas las mezclas de agua y arcilla o partículas de arena en cualquier combinación, desde agua lodosa hasta depósitos de colas, esta capacidad se utiliza extensivamente en los procesos de carbón en pulpa y de despojo dinámico de carbón, los cuales han suplantado y dejado como obsoleto el sistema de decantación contra corriente, estos procesos se utilizan bastante en todo el mundo y se les conoce como “carbón en pulpa” (CIP) y “carbón en solución” (CIS).

El carbón tiene aproximadamente 10 veces más afinidad por oro que por plata, el carbón por lo tanto deja que la plata permanezca en solución hasta que todo el contenido de plata acumulado es 10 o más veces la cantidad de oro, luego los 2 metales se cargarán más o menos uniformemente, el carbón también libera plata a la solución si aumenta la concentración de oro en ésta [9].

II.3.7. Carbón en Pulpa (CIP).

El proceso CIP es generalmente usado en el tratamiento de menas de oro de bajo grado aunque también puede ser utilizado para concentrados, las menas son molidas en un molino de bolas en una operación en circuito cerrado con un hidrociclón, para producir un producto molido de un tamaño conveniente para la lixiviación, el grado de liberación del mineral para obtener una aceptable extracción de oro debe de ser determinado por el laboratorio, debe eliminarse agua del derrame de los hidrociclones de la mena molida al tamaño deseado previamente a la lixiviación, utilizando un tanque espesador para incrementar la densidad de la pulpa entre un 35 y 50% de sólidos, la pulpa es acondicionada con cal, el cianuro de sodio y aire de la planta son vigorosamente mezclados dentro de la pulpa mecánicamente [10].

La dosificación de reactivos, el número de etapas de lixiviación y el tiempo total de residencia son determinados previamente a la proyección de la planta de trabajos en pruebas de laboratorio y/o prueba de planta piloto.

La pulpa fluye del circuito de lixiviación hacia el circuito CIP que consiste de 3 o más tanques lixiviantes, dentro de ellos se adicionan el carbón activado.

El circuito CIP opera en contracorriente, esto es, el carbón activado fluye en dirección opuesta a la pulpa lixiviada, los tamaños del carbón activado son entre 6 a 16 mallas o tamaños similares, este es adicionado al tanque C₅ y después avanza al C₄, C₃, C₂ por vía elevadores de aire y la pulpa se mueve del tanque C₁ al C₂, C₃, C₄ y C₅ por una serie secundaria de elevadores de aire o gravedad (circuito CIP de 5 tanques), cribas vibratorias de 24 mallas son puestas entre las etapas para separar el carbón de la pulpa fina [10].

Mientras el carbón avanza a través del circuito este adsorbe más cianuro de oro y plata, cuando está suficientemente cargado, es removido por un elevador de aire al tanque C₁ y cribado.

El carbón cargado es enviado al circuito de despojo (Desorción – E/W), la pulpa estéril es cribada después de pasar a través del circuito CIP y generalmente es dispuesta como colas, el agua de las colas es otra vez usada tan amplia y extensamente como sea posible, aunque un poco es desechada, la destrucción de cianuro es generalmente necesaria porque su bajo nivel de concentración en el CIP hace la regeneración del cianuro antieconómico, en la elaboración del circuito CIP, la concentración de carbón por tonelada de la pulpa, la densidad de pulpa, el número de etapas de adsorción la proporción relativa de avance del carbón cargado son parámetros importantes que se determinan por pruebas o experiencias para proveer una alta eficiencia [10].

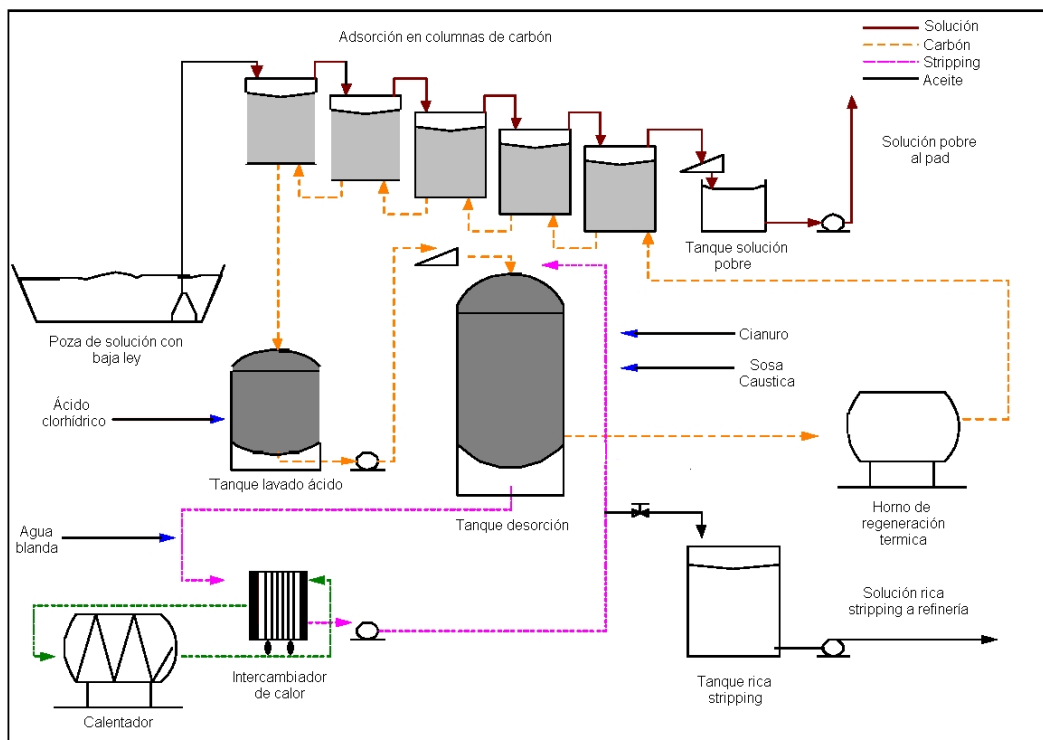


Figura 8. Diagrama del proceso de lixiviación con carbón activado [12].

El éxito del proceso CIP fue asegurado por el desarrollo de un medio de despojo del carbón cargado, que es mejor que ser quemado, esto permite al carbón ser reciclado haciéndolo económicamente favorable.

El carbón activado cargado con cianuro de oro y plata es transportado a los tanques de despojo (Desorción–E/W) en donde una solución caliente de

NaCN–NaOH es utilizada para lavar los metales preciosos, la solución despojada impregnada es bombeada a las celdas de electrodeposición, donde el oro y la plata son tratados sobre cátodos de lana de acero, después de un suficiente cargado de lana o malla de acero inoxidable, el cátodo es removido para fundición [10].

La primera escoria de fusión quita la lana de acero, el metal resultante es entonces nuevamente fundido en un horno donde un fundente adecuado es adicionado para remover impurezas del metal base, este metal es vaciado dentro de moldes metálicos para obtener posteriormente barras metálicas de oro y plata.

El carbón despojado es enviado a horno de regeneración para reactivar su superficie después mezclada con carbón nuevo y cribado es retornado al circuito CIP [10].

El circuito CIP representa la más reciente tecnología resultante para la recuperación de oro y plata y por muchas razones, tiende a remplazar la convencional técnica de precipitación de Zinc–DCC. [13]

II.3.8. Desorción de Carbón Activado (Proceso Zadra).

II.3.8.1. Manejo del Carbón Activado.

El carbón húmedo como viene de los agitadores debe ser cribado y lavado para remover la madera, arena y otros materiales extraños, el carbón cribado luego es colocado en la columna de carbón y es llenado hasta una malla superior interna.

El carbón ideal para la desorción, es un carbón húmedo conteniendo de 20 a 30% de humedad, el cual es típico de un carbón que ha sido cribado para remover elementos extraños [10].

II.3.8.2. Tratamiento Químico.

Antes o después de la desorción o despojo, suele ser requerida la remoción de limos o depósitos de sales sobre los poros del carbón, el carbonato y/o sulfato de calcio a menudo precipita en los poros del carbón durante el cargado, un lavado ácido ayuda a remover las sales de calcio y algunos metales bases, tales como cobre, zinc y níquel cargado sobre el carbón [10].

La ecuación general para la disolución de un carbonato metálico divalente en el mineral con ácido esta dada como sigue:



En la práctica regularmente se utilizan ácidos tales como el clorhídrico y el nítrico para el lavado ácido.

El ácido clorhídrico es el reactivo preferido en la industria y ha sido aplicado a elevadas temperaturas de aproximadamente los 85°C, concentraciones de 1 a 5% de HCl son utilizadas, dependiendo del cargado de constituyentes inorgánicos sobre el carbón y la condiciones de lavado ácido aplicadas [10].

La eficiencia de la remoción de calcio está fuertemente relacionada a la eficiencia del contacto ácido-carbón durante el lavado ácido, para esto es necesaria una constante recirculación de la solución lixivante durante un tiempo establecido.

II.3.8.3. Calentamiento de la Solución.

La solución de cianuro de sodio cáustico contiene el 1% de NaOH y del 0.1 a 1% de NaCN, esta solución es colocada en un tanque de calentamiento, la solución es calentada hasta ebullición y es pasada sobre el carbón en un reflujo continuo, conservando siempre la solución hirviendo durante la desorción, la velocidad del flujo de la solución es variable, dependiendo del bombeo que se ejerza en el circuito [10].

Es importante que se alcance y se mantenga la suficiente alcalinidad con el hidróxido de sodio para evitar la pérdida de cianuro por hidrólisis, esto se lleva a cabo manteniendo el pH entre 10.5 a 12 generalmente [10].

El proceso requiere una constante recirculación de la solución caliente fluyendo a través de la columna que contiene el carbón, así de esta manera se logrará recuperar en la solución todo el oro que hubiera adquirido el carbón durante su adsorción en el proceso CIP, de esta manera llegará un momento en que la solución llegue a un máximo de contenido de oro lo que se determinará por medio de la espectrometría [10].



Figura 9. Tanque para despojo de oro [14].

II.3.8.4. Regeneración de Carbón.

La regeneración térmica del carbón, como siguiente paso después de la desorción o despojo es necesaria para remover la mayor cantidad de materia orgánica e inorgánica impura que se adhiere al carbón durante la adsorción y que no son removidas ni por el despojo, ni por el lavado ácido [12].

El proceso implica el calentamiento del carbón que aún conserva la humedad luego de la desorción, la temperatura que requieren estos hornos

regeneradores se encuentran entre 650 a 750°C con la inyección indirecta de aire [12].

Este tratamiento de regeneración o reactivación es favorable desde el punto de vista de mantener o incrementar ligeramente la capacidad de adsorción del carbón, es necesario que el carbón sea cribado ya sea antes o después de la reactivación con el fin de remover los finos producidos, el carbón reactivado luego de ser cribado debe de ser acondicionado con agua antes de ser reciclado al circuito de adsorción.

La reactivación de carbón es conducida en hornos rotatorios que son calentados externamente por un poder eléctrico, se han diseñado hornos estacionarios o verticales los mismos que han llegado a tener gran aceptación en el mercado [12].

II.3.9. Proceso de Cementación con Zinc (Merrill-Crowe).

Los metales preciosos en una solución lixiviada son extraídos, concentrados y purificados para completar el proceso, que comienza en el montón y por último da un producto, el cual proporciona un reembolso económico, se requieren procesos diferentes para convertir los metales preciosos disueltos en barras de metal puro [15].

La venta del precipitado con los valores es posible (sin producir las barras doré en el sitio), no obstante, el valor de los metales preciosos se reduce por los varios costos y riesgos asociados con la obtención de estos metales, por esta razón, la mayoría de los operadores eligen mejor, producir un metal lo más refinado posible y así minimizar un proyecto económico, los metales preciosos son extraídos desde la solución lixiviada por el proceso convencional o poco convencional, en el primero se encuentra los procesos de precipitación con zinc y mediante carbón activado o electrodeposición, y en los procesos poco convencional están, intercambio iónico con resina, extracción por solvente y electrodeposición directa.

El proceso de precipitación con zinc, es el más utilizado para la extracción de los metales preciosos, en éste proceso, la solución lixiviada es filtrada, deareada, contactada con zinc y filtrada de nuevo, después la solución estéril se regresa al estanque, el segundo paso filtrante contiene los metales preciosos, este sedimento se seca y funde a doré, los costos de operación del proceso de cementación con zinc son directamente proporcional a la cantidad de solución tratada dependiendo del contenido de valores, este proceso requiere un estricto control para una eficiente recuperación de oro y plata [15].

El sedimento de metales preciosos se trata para formar barras de metal puro, el método convencional comprende un tratamiento pirometalúrgico con los fundentes necesarios para formar un doré de oro, plata y cobre.

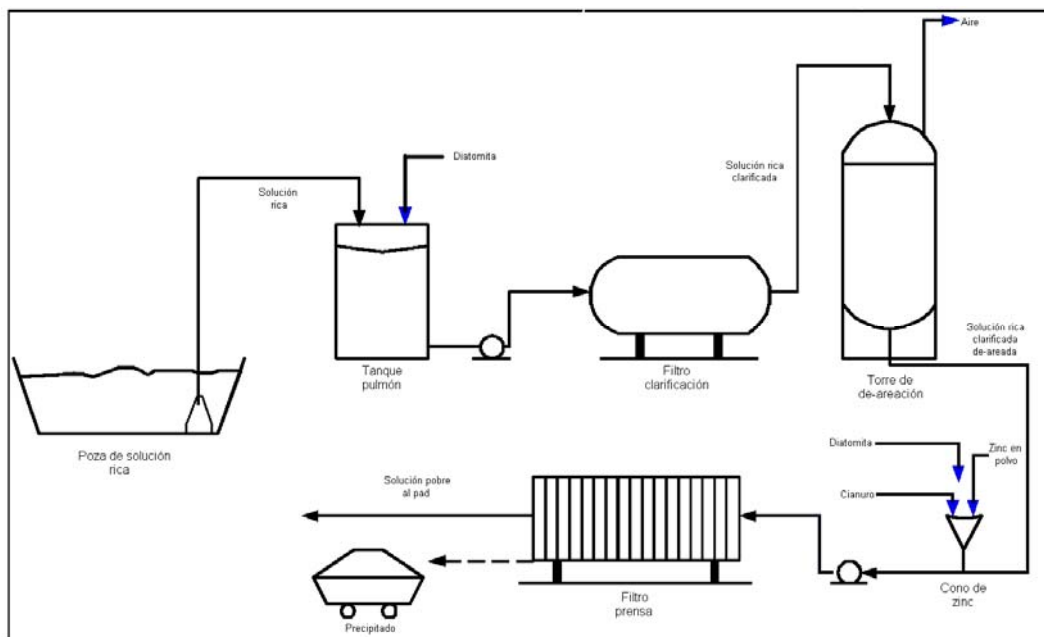


Figura 10. Proceso Merrill Crowe [12].

La fundición de productos, es el paso final en la producción del doré, el fundente y la selección de equipo afectan significativamente la eficiencia de esta operación, el sedimento se funde ya que contiene significantes cantidades de metales preciosos, además varios contaminantes, estos incluyen cobre, plomo, mercurio, cadmio y otros metales, contiene también sílica, yeso, calcita y otros componentes del montón.

Estos precipitados contienen todos los metales de la solución lixiviante presentes por encima del zinc en la serie química electromotriz (por ejemplo, cobre, plomo, mercurio, cadmio, oro y plata), además de cualquier exceso de zinc, los primeros precipitados producidos durante la puesta en marcha son de mucho más bajo grado que los producidos eventualmente, grados tan bajos como 1500 onzas/ton de metales preciosos de precipitado (51 Kg/ton), cuando los operadores adquieren experiencia, los grados de precipitado alcanzan un promedio de 6000 onzas/ton (200 Kg/ton), si se coloca un filtro auxiliar que promueve la filtración, y si éste no se coloca los grados van de 12000 a 20000 onzas/ton (400 a 700 Kg/ton) [15].

Los precipitados contienen arriba del 75% de metales preciosos, existen dos métodos para refinación de estos metales, el método principal y el más utilizado es la fundición del precipitado con fundentes, ya sea directamente o después del tratamiento con ácido, el segundo, es a través del método de refinación química (mediante electrólisis), resultando un oro de alta pureza sin uso de procedimientos pirometalúrgicos [15].

Convirtiendo estos materiales a doré de metales preciosos dan al operar más control sobre los costos, inventario y clientes, si el precipitado no se convierte a doré, los costos incluyen precios de ventas rebajados, pérdidas considerables mientras se operan los resultados de los ensayos, costos de los ensayos, costo de transportación y seguridad, honorarios a la refinación y beneficios.

II.3.9.1. Pretratamiento.

Los precipitados son tratados para eliminar los metales bases y zinc residual, primero se lavan para quitarle el contenido de cianuro residual, después se mezclan con ácido sulfúrico mientras es aerado, el ácido disuelve el exceso de zinc y otros metales bases como el cobre y cadmio, el plomo y mercurio permanecen con los precipitados, los cuales son lavados y secados de nuevo, si estos contienen significativo mercurio, ya seco son recirculados en una retorta de mercurio a 750°F (400°C) por varias horas para quitar el mercurio mediante un condensador enfriado con agua, éste se colecta dentro del agua

para prevenir el escape de vapor de mercurio, los precipitados están disponibles para fundición [15].

II.3.9.2. Fundición.

Los precipitados con zinc se secan antes de mezclarse con los fundentes, los cuales son seleccionados previo análisis de varios constituyentes tales como humedad, sílica, zinc, plata y oro.

Para la fundición se realiza el siguiente flujo: 2 kg de bórax glass, 1 kg de carbonato de sodio, 250 gr de sílice en polvo y 50 gr de fluorita en polvo, se hace la mezcla de las sustancias anteriores y se toma 2 kg de esta mezcla (flujo) por cada kg de precipitado, se homogeniza la mezcla anteriores y deposita en un crisol de grafito, colocándose dentro del horno de fundidor a una temperatura de 1500°C por espacio de una hora, el fundente oxida el zinc metálico y otros metales base formando una escoria de cristal de borosilicato, el feldespatos se adiciona como un modificador de viscosidad [15].

El horno es operado de un modo continuo, los precipitados y fundentes son bien mezclados en lotes, los cuales se alimentan gradualmente al horno, donde se funden por varias horas, el horno, ya sea, encendido con gas o por inducción, se llena con la mezcla y se calienta a la temperatura de operación, como las primeras cargas son fundidas, se añade material adicional hasta que el horno está lleno, aproximadamente la mitad del crisol se vacía de escoria y el ciclo de llenado se repite, este es continuo, hasta que el horno, ya sea que esté lleno una tercera parte de metales preciosos, todos los precipitados han sido fundidas o el horno tiene que ser apagado, la escoria que está sobre el doré es desalojada y el material fundido que se encuentra en el fondo contiene la mitad de la escoria restante y el doré, cada vez que se desaloja escoria se debe de checar el botón de doré para asegurar que el metal no es vaciado del horno, si la escoria es muy viscosa, la composición de la mezcla o la temperatura del horno se ajustan para reducir la viscosidad, se requiere que ésta sea baja para prevenir pérdidas de metales en la escoria.

Para darle forma al doré, se calientan los moldes (de hierro vaciado) a una temperatura de aproximadamente 100°C, cuando ya está fundido el material, se toma el crisol con unas tenazas especiales y se vacía en los moldes tratando de hacer estos movimientos rápidos, ya que se trata de muy altas temperaturas, los moldes son enfriados para que se solidifique toda la escoria, después se voltea el molde y con un martillo se golpea con el fin de separar los lingotes de la escoria, se lava perfectamente bien el lingote (con agua común) y se pesa para calcular cuánto doré tiene por kg de precipitado [15].

Se perfora el lingote (dos o más perforaciones), se toma una rebaba de este y se analiza para saber qué porcentaje hay de oro y plata [15].

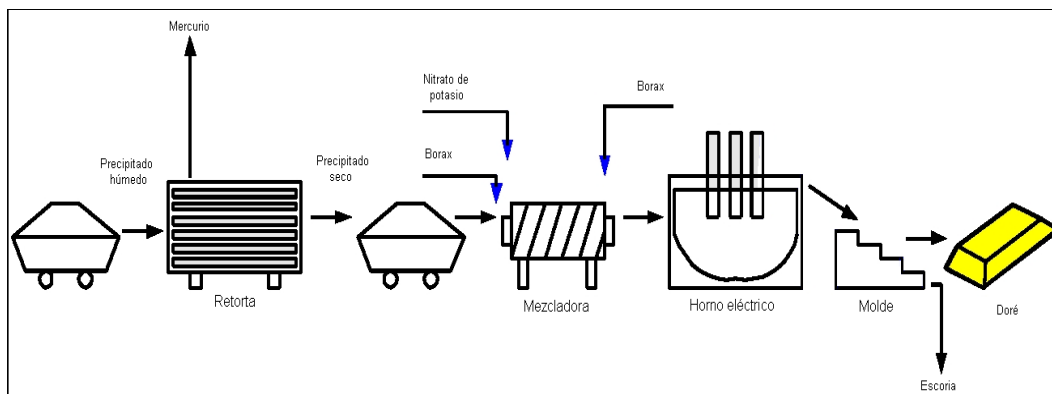


Figura 11. Proceso de fundición y retorta [12].

II.3.10. Refinación.

La refinación es la última etapa de tratamiento de los metales que han sido extraídos por un proceso de lixiviación para llevarlos a solución, precipitarlos de la misma y recolectarlos en forma de precipitado, finalmente, el precipitado se purifica para obtener el metal puro.

No todos los precipitados requieren de la refinación, algunos se llevan al mercado en la forma de los compuestos químicos precipitados, otros se obtienen en tal condición de pureza que pueden utilizarse sin tratamiento posterior, el único tratamiento que se requiere en estos casos es sacar los

compuestos químicos antes de embarcarlos, fundir y vaciar o bien, conformar en briquetas y sintetizar el metal en formas industriales convenientes.

Los precipitados metálicos son de más alto contenido metálico que sus contrapartes de compuestos químicos en los que algunos precipitan, y por ello requieren a menudo procesos de refinación menos elaborados, la refinación a fuego, la refinación química y la deposición electrolítica, partiendo de un ánodo de metal impuro para obtener un cátodo de metal puro, son los tipos de procesos que generalmente se aplican.

Al precipitado de metal contaminado se le puede dar un tratamiento en horno para eliminar las impurezas volátiles y separar la mayor parte de las otras en forma de escoria, este metal parcialmente refinado puede moldearse luego en ánodos y refinarse electrolíticamente o bien, hacerlos pasar por un tratamiento químico para disolver las pocas impurezas restantes y obtener el metal puro, si el metal está muy contaminado, como ocurre en la cementación, posiblemente tenga que volver a enviarse de nuevo a la fundición o a operaciones de conversión para poder recuperar el metal valioso del precipitado impuro, a los precipitados metálicos de alta pureza se les da por lo general un mínimo de refinación a fuego antes de vaciarlos a las formas industriales deseadas, pero en ocasiones se venden como tales, sin refinación alguna [15].

Para obtener los metales más puros, se toma un lingote y se deposita en una cápsula de porcelana, disolviéndolo con una solución de ácido nítrico al 50%, a una temperatura de aproximadamente 80°C, se deja de calentar hasta que todo el lingote este disuelto completamente, el oro no reacciona con el ácido y se precipita en forma de lodo, mientras que la plata reacciona con el ácido formando una solución de nitrato de plata, la solución se decanta y el oro precipitado se lava unas 4 o 5 veces, el oro ya seco se funde con un crisol, obteniéndose un oro puro [15].

Hay dos formas para la obtención de plata a partir de la solución de nitrato de plata:

1. Mediante electrólisis.
2. Utilizando sal de cocina (NaCl), se mezcla la sal con la solución formando cloruro de plata.

Después de llevarse a cabo cualquiera de los métodos, el producto obtenido se funde con bórax para obtener plata químicamente pura [15].



Figura 12. Horno de fundición [16].



Figura 13. Lingotes de oro [17].

II.4. Atenuación de las Concentraciones de Cianuro en el Ambiente.

II.4.1. Generalidades.

Una vez terminada la recuperación de oro de la solución queda desprovista de oro y plata, pero sigue conteniendo cianuro en una concentración que está por encima de los niveles permisibles, el proceso que elimina, disminuye o controla la concentración de cianuro en la solución ya sea en el ambiente natural o en instalaciones creadas a tal fin es la restauración ambiental, los procesos de restauración ambiental tiene como objetivo reducir los contaminantes por debajo de los niveles normativos, a costos aceptables y la solución debe ser permanente [1, 3, 18].

En la década de los ochentas y noventas se trabajó intensamente en el desarrollo de tecnología para eliminar tóxicos del ambiente, inicialmente, la limpieza consistía en el traslado del material contaminado a otro lugar donde era confinado o se incineraba, alternativas que fueron rechazadas principalmente por los habitantes de las comunidades cercanas a las instalaciones de recepción y combustión [18].

Durante estas décadas, las industrias químicas y minero metalúrgicas lograron grandes avances en la manipulación de soluciones residuales de cianuro para los cuales intervienen procesos físicos, químicos, biológicos o una combinaciones de los mismos que permiten degradar, neutralizar y/o transformar las sustancias presentes a compuestos menos tóxicos o inertes [3, 18].

Los procesos de restauración se han aplicado en aguas, suelos, aire y mantos acuíferos contaminados generalmente con sustancias de características indeseables, como metales pesados, hidrocarburos y complejos químicos tóxicos.

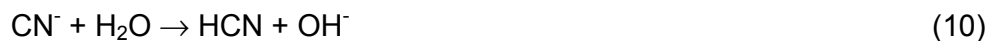
II.4.2. Mecanismos de Degradación de Cianuro en Terreros Agotados.

Un punto muy importante en la degradación del cianuro es conocer las reacciones que se llevan en forma natural y los factores que pueden afectarlas en el terrero agotado.

Las principales reacciones de degradación que involucran al cianuro en los terreros de cianuro son: hidrólisis y volatilización, hidrólisis y saponificación del cianuro, formación de tiocianatos, complejos simple del cianuro y complejos metálicos de cianuro, oxidación del ácido cianhídrico y cianuro libre, degradación aeróbica y anaeróbica de ácido cianhídrico, estas reacciones dependen principalmente de factores como precipitaciones pluviales, mineralogía del terrero, pH, aireación y temperatura [19].

II.4.2.1. Hidrólisis y Volatilización.

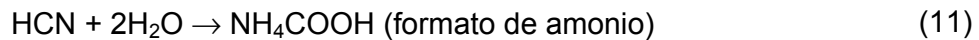
La reacción de hidrólisis y volatilización está dada por la reacción:



Esta reacción depende del pH, a pH de 9.38, el valor de la constante de disociación y las concentraciones de ácido cianhídrico y de ión cianuro son iguales, a valores bajos de pH, la especie dominante es el ácido cianhídrico; a pH neutros se tiene el 99% de esta especie, dado que la mayoría de los terreros trabaja a pH de 10.5, cuando estos son abandonados el valor del pH decrece con el tiempo debido a la neutralización causada por lluvia, produciéndose así el ácido cianhídrico, la producción de este ácido ocasiona pérdidas de cianuro en el terrero y ocurre principalmente en la parte superior del terrero, bajo condiciones oxidadas e insaturadas, la ecuación (10), describe el mecanismo de reacción de los métodos de degradación natural, mismos que serán descritos posteriormente.

II.42.2. Hidrólisis y saponificación del ácido cianhídrico.

A medida que decrece el valor del pH, el ácido cianhídrico se puede hidrolizar para producir un formato, ácido fórmico o formato de amonio, de acuerdo a las siguientes reacciones.



El pH del sistema determina la cantidad formada de cada compuesto, a pH bajo se favorece la formación de ácido fórmico, esta formación de hidrólisis recibe el nombre de saponificación, una vez que se ha degradado el cianuro a ácido cianhídrico se dan estos tipos de reacciones en un proceso de cianuración [19].

II.4.2.3. Formación de Tiocianatos.

Los iones tiocianato (CNS^-) se puede formar por la reacción entre el cianuro y cualquier especie del azufre, tales como los sulfuros, sulfuros de hidrógeno o tiosulfatos, como se puede observar en las siguientes reacciones:



El tiocianato es una especie común de cianuro en un terrero que contenga minerales sulfurosos, y su formación depende más de las condiciones mineralógicas que del pH.

En las áreas oxidadas del terrero, el sulfito (SO_3^{-2}) reacciona con el oxígeno para formar sulfato, el tiocianato es relativamente estable, es el menos tóxico de los cianuros y su formación es una buena ruta para eliminarlo de los terreros, sin embargo, si el terrero tiene un alto contenido de sulfuros, las condiciones ácidas pueden cambiar la geoquímica del cianuro [19].

II.4.2.4. Complejos Simples del Cianuro.

Los más comunes son las sales binarias que forma el ión cianuro con ciertos metales, estos compuestos, en soluciones se ionizan y producen cationes libres y también iones cianuro, como se muestra en la siguiente reacción:



En general, los compuestos de cianuro simple no son muy tóxicos, pero los cianuros de sodio, potasio, calcio y mercurio, se disocian fácilmente en solución y producen iones cianuro, a valores de pH de 9.38, el ión se hidroliza y se produce ácido cianhídrico, que es muy tóxico [19].

II.4.2.5. Complejos Metálicos del Cianuro.

El ión cianuro puede reaccionar con metales y formar complejos como se muestra en la siguiente reacción:



La toxicidad de los complejos metálicos se debe al igual que en los casos anteriores a la producción de HCN como resultado de una reacción de disociación o hidrólisis, además, los cianuros de cobre y plata afectan la vida marina, el complejo de cianuro de hierro es bastante insoluble y puede destruirse por la acción de los rayos ultravioleta solares [19].

II.4.2.6. Oxidación del Ácido Cianhídrico y Cianuro Libre.

Esta reacción se lleva a cabo en las partes superiores del terrero y la reacción para el ácido cianhídrico es la siguiente:



El ión cianuro (CN⁻) requiere de un catalizador mineralógico, bacteriológico o fotoquímico (luz solar) para producir iones cianato:



El cianato de hidrógeno (HCNO) y el cianato (CNO⁻) son mucho menos tóxicos que el ácido cianhídrico y el ion cianato se hidrolizan para formar amoníaco y dióxido de carbono, los cuales escapan del sistema en forma de gases como se indica en la siguiente reacción:



El amoníaco generado puede formar compuestos amoniacaes o ser oxidado a nitrato dependiendo del pH [19].

II.4.2.7. Degradación Aeróbica del Ácido Cianhídrico.

Se da en las partes del terrero que presentan condiciones aeróbicas, sólo si el mineral está oxidado, en algunos procesos biológicos se puede consumir ácido cianhídrico y generar cianato de hidrógeno, aunque éste se hidroliza después en amoníaco y dióxido de carbono, estos mecanismos de reacción se muestran a continuación.



En este caso, la reacción es la misma producida en la oxidación de HCN y CN⁻ sólo que aquí se requiere una enzima.

II.4.2.8. Degradación Anaeróbica.

Este tipo de degradación se da en pequeñas porciones del terrero y, la condición para que se presente es que exista sulfuro de hidrógeno (HS^-) o ácido sulfhídrico (H_2S), las especies de azufre presentes dependen del pH, si el pH es mayor a 7 esta presente el HS^- , en caso contrario, si el pH es menor a 7 habrá más ácido sulfhídrico

La formación de tiocianato de hidrógeno (HCNS) mediante la degradación anaeróbica se muestra en las siguientes reacciones:



Después el HCNS se hidroliza para formar el amoníaco, ácido sulfhídrico y dióxido de carbono.

Las reacciones anteriores describen algunos mecanismos por medio de los cuales el cianuro puede degradarse, la mayor parte de los métodos de detoxificación que se han desarrollado se basan en estos mecanismos de reacción [19].

II.4.3. Métodos Para Degradar Cianuro.

Para realizar un buen tratamiento de cianuro residual de los terreros agotados, es importante considerar los procesos de degradación natural y las característica del mineral.

Actualmente existen métodos que emplean técnicas de degradación de cianuro mediante el uso de tratamientos naturales, químicos y biológicos.

II.4.4. Proceso de Degradación Natural.

La detoxificación natural de los terreros ya lixiviados, pueden ser de dos formas, el abandono pasivo ó el lavado con agua, estos métodos se llevan a cabo mediante una reacción de hidrolización y el desprendimiento de ácido cianhídrico, la ecuación (11) describe el mecanismo para la degradación natural [22, 23].

En esta primer alternativa, la degradación de cianuro se lleva a cabo al dejar abandonado el terrero ya agotado sobre el relleno, por años expuesto a la luz del sol y a la atmósfera, esta estrategia es más apropiada en lugares altos y temperaturas elevadas [22, 23].

La detoxificación natural es relativamente lenta, pero puede acelerarse por las fuerzas de la naturaleza, el método más apropiado de realizar tal aceleración sin recurrir a tratamientos, sería un período de lluvias o lavados con agua a través del mineral, aunque la lluvia tiene baja capacidad de neutralización, la circulación de ésta a través del mineral agotado disminuyendo el pH lo suficiente para convertir el cianuro libre a ácido cianhídrico, el cual se pierde en la atmósfera por volatilización [22, 23].

La degradación natural puede verse influida por variables como las especies de cianuro en la solución y sus respectivas concentraciones, el tiempo de retención, temperatura, pH, aireación, rayos del sol, presencia de bacterias, tamaño de la poza, turbulencia y profundidad.

Los mecanismos principales que controlan la degradación natural del cianuro son la volatilización del HCN y la disociación de los complejos metálicos cianurados, siendo esta última la etapa controlante del proceso [1].

Las mayores ventajas del proceso de degradación natural son los bajos costos de capital y operación, no se conoce de formación de productos tóxicos y se le puede usar como un pretratamiento, este proceso no es adecuado si el tiempo

de retención de la poza es limitado o si existe peligro de toxicidad para la vida silvestre.

Un diagrama más detallado que enfoca la degradación natural del cianuro (ciclo de cianuro en relaves), dentro de los límites de un depósito de relaves, se presenta en la figura 14.

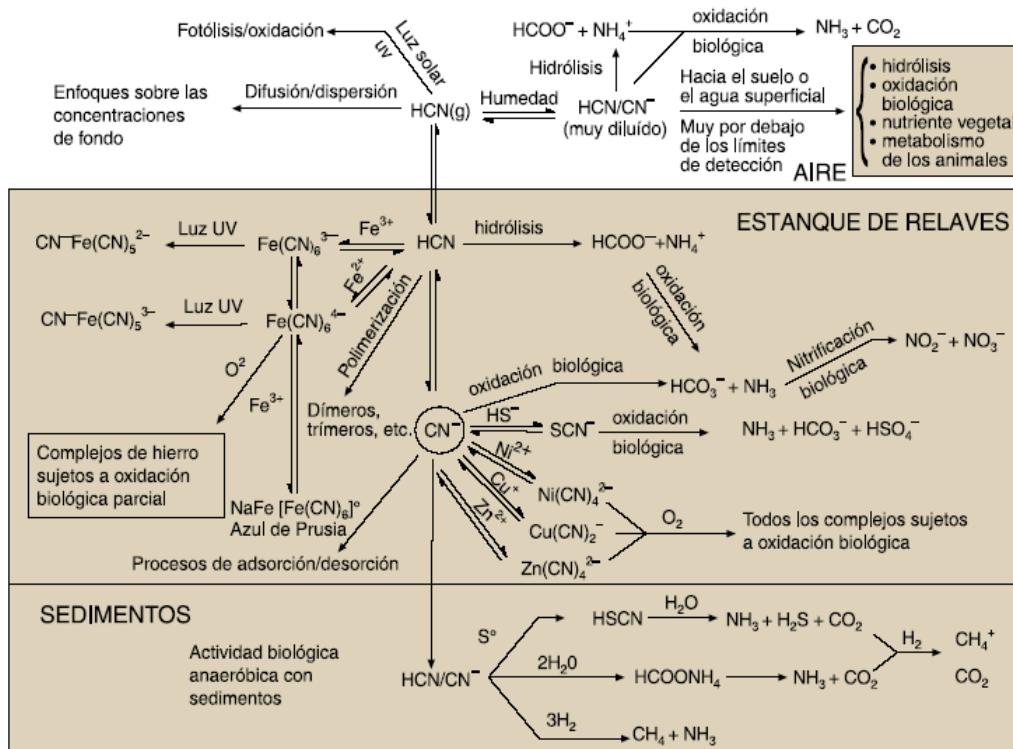


Figura 14. El ciclo del cianuro en aguas en estanque de relaves [24].

En los depósitos de relaves, la gran superficie permite la descomposición del cianuro WAD, la figura 15 ilustra una situación típica en la que la mitad del cianuro total (CN_T) se degradó naturalmente en menos de tres semanas a partir de la concentración inicial de 20 miligramos por litro, el CN_T desapareció casi completamente en aproximadamente 100 días [1].

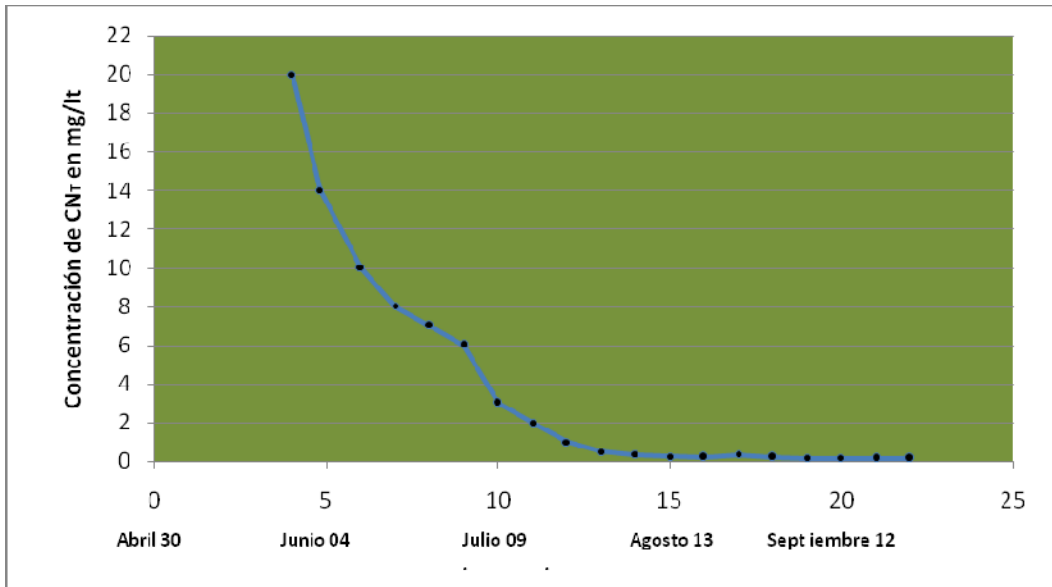


Figura 15. Ejemplo de degradación de cianuro en diques de colas someros [25].

Las velocidades reales de degradación deben determinarse mediante ensayos basados en la especificación del emplazamiento y empleando condiciones que imiten, tanto como sea posible, los tipos de soluciones y los procesos naturales que probablemente ocurran en ese lugar.

La siguiente tabla compila datos de los sistemas de degradación natural en varias minas del mundo, los valores de esta tabla demuestran la capacidad natural de degradación para reducir las concentraciones de cianuro de las soluciones.

Tabla 3. Degradación natural del cianuro en los diques de colas
[24, 26, 27, 28].

| Mina | CN que entra al Sistema de colas (mg/l ^t) | CN que sale del Sistema de colas (mg/l ^t) |
|--------------------------------------|---|---|
| Lupin NWT, Canadá [20] | 184 | 0.17 |
| Holt McDermott, Ontario, Canadá [20] | 74.8 | 0.02 |
| Cannon, Washington, USA [18] | 284 | < 0.05 |
| Ridgeway, South Carolina, USA [22] | 480 | 0.09 |
| Golden Cross, New Zealand [21] | 6.8 (CN DAD) | 0.33 CN DAD) |

II.4.5. Proceso de Oxidación Química.

El objeto de la detoxificación química del cianuro en el mineral agotado, es lograr bajos niveles de residuos de cianuro en los efluentes desde el terrero, mediante la aplicación de sustancias químicas con propiedades oxidantes y lograr las siguientes consideraciones operacionales: destruir rápidamente el cianuro, minimizar los volúmenes de los efluentes, evitar la generación de compuestos o derivados metaestables del cianuro y finalmente, limitar la construcción de procesos químicos adversos o sus productos de degradación/reacciones en los efluentes [22, 23, 29].

Los tratamiento del cianuro incluyen el proceso de cloración alcalina, poco utilizando actualmente en la industria minera, el proceso con SO₂/Aire (desarrollado por la compañía minera canadiense INCO) y el proceso de tratamiento con H₂O₂ (peróxido de hidrógeno) creado por Degussa. [1].

II.4.5.1. Proceso de Degradación por Clorinación Alcalina.

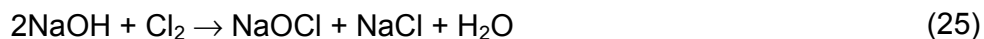
La clorinación alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción de las formas de cianuro libre y cianuro WAD en medio alcalino (10.5 a 11.5), donde el cloro se suministra en forma líquida o como hipoclorito de sodio o cálcico, llevándolo a la forma de CO₂ y N₂ causando la precipitación

de los metales pesados como hidróxido en aproximadamente 1 a 1.5 horas y 2.75 partes de cloro por parte de cianuro, en la práctica es mucho mayor, lo que depende principalmente de otros compuestos oxidables como el tiocianato, el que se oxida en preferencia al cianuro, con este método se logra obtener efluentes con concentraciones < 0.5 mg/lit, el cloro residual presente como hipoclorito y cloroaminas en el agua residual puede ser tóxico para la vida acuática, haciéndose necesario un tratamiento de declorinación, con la adición de SO₂ o sulfito de sodio, las reacciones involucradas en el proceso de clorinación alcalina son las siguientes [3].

- Hidrólisis – disolución del gas cloro.



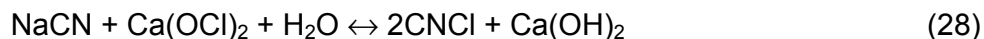
- Formación de hipoclorito de sodio a partir de gas cloro.



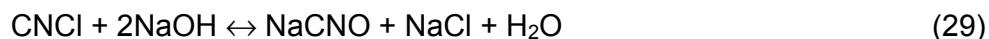
El primer paso en la destrucción del cianuro usando hipoclorito o cloro en forma de gas consiste en la oxidación del cianuro para formar un cloruro de cianógeno intermedio de acuerdo con las siguientes reacciones:



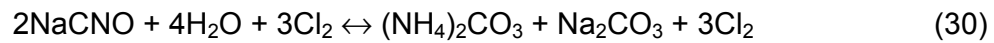
Es una reacción instantánea, independiente del pH.



Con el elevado pH de la oxidación, el cloruro de cianógeno intermedio se hidroliza rápidamente a cianato, según la reacción:



Esta reacción tarda entre 5 a 7 minutos cuando el pH está entre 10 a 11 y de 10 a 30 minutos cuando el pH está entre 8.5 a 9, en consecuencia el primer paso de oxidación completa lleva unos 15 minutos a un pH de 10.5, el segundo paso de la oxidación comprende la hidrólisis del cianuro a amoníaco y carbonato, en presencia de cloro o hipoclorito, según la siguiente reacción [3]:



La hidrólisis necesita un tiempo aproximado de 1 a 1.5 horas, pero se suelen emplear periodos de reacción de más horas, en condiciones normales de presión y temperatura, la clorinación alcalina elimina todas las formas de cianuro, excepto los cianuros complejos de hierro y cobalto que son sumamente estables, además, el mantenimiento estricto de un pH mínimo de 10.5 en el tanque reactor, el control debe extenderse a la medición del potencial redox de oxidación-reducción (ORP) que debe ser mantenerse en un nivel alto y en forma automática para garantizar un buen proceso de tratamiento del agua que contiene cianuro, la Figura 16 representa un esquema en el cual la destrucción del cianuro se lleva a cabo en dos etapas automatizadas [3]:

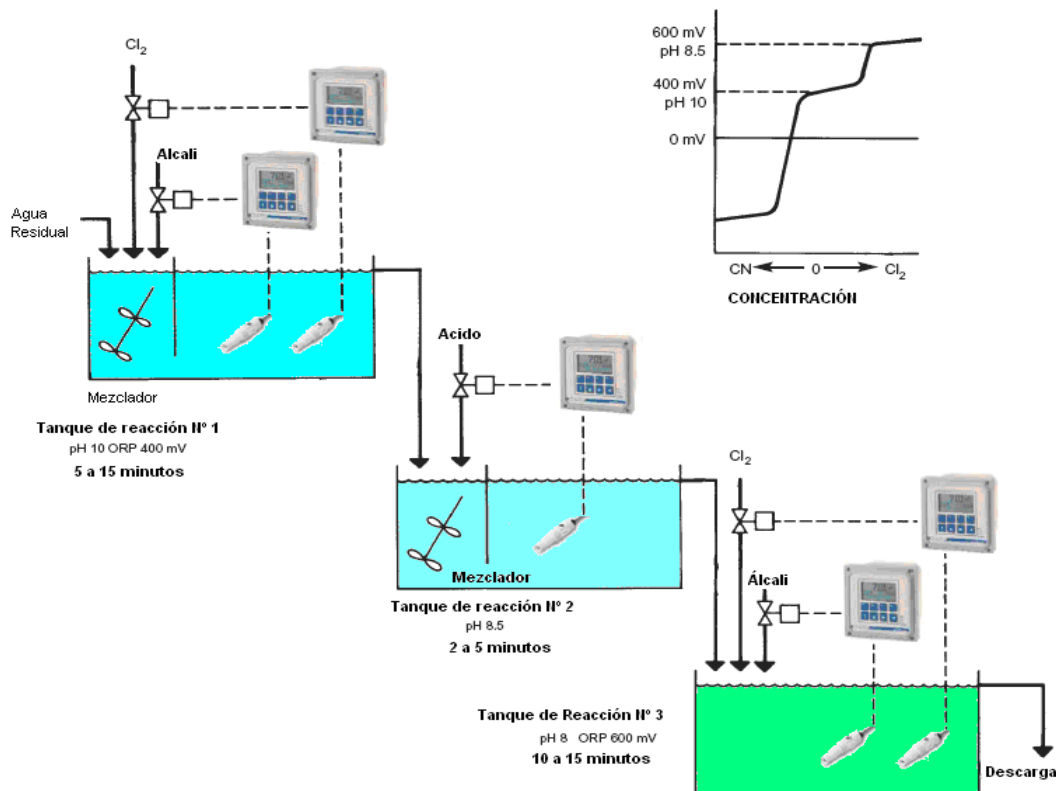
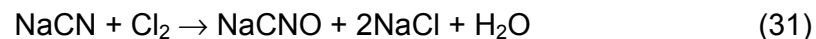


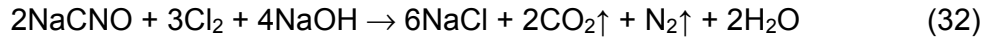
Figura 16. Tratamiento del Cianuro por Clorinación [30].

1. El cianuro es oxidado a cianato, utilizando control de pH y ORP, en el primer reactor se mide el pH y adiciona el hidróxido de sodio en solución al 50% para elevar el pH a 10 o más, se mide el potencial oxidación-reducción (ORP) del agua residual y el gas cloro (Cl₂) se inyecta automáticamente hasta alcanzar un ORP de 400 mV o más, la reacción que seguidamente ocurre toma un tiempo de 5 a 15 minutos y es como sigue [3]:



2. El cianato es oxidado a nitrógeno y dióxido de carbono, en el segundo reactor, se mide el pH del agua residual, a la cual se inyecta ácido (usualmente ácido sulfúrico) para bajar el pH a un intervalo entre 7 a 8, el proceso toma de 2 a 5 minutos [3].

3. En el tercer reactor se mide los ORP y se inyecta automáticamente el gas cloro para alcanzar un ORP más de 600 mV, la siguiente reacción ocurre entre 10 a 15 minutos [3].



El cianuro es eventualmente convertido en un material inocuo que con el agua tratada se puede eliminar, pero, sin duda, aún quedan elementos y sustancias que son también tóxicas para la vida acuática, obviamente, todo proceso no siempre da solución total al problema; por ende, tiene ventajas y desventajas.

a) Ventajas:

1. Método ampliamente utilizado, por tanto hay experiencia técnicas disponibles.
2. Reacciones completas y razonablemente rápidas.
3. La mayor parte de los metales son precipitados como hidróxidos.
4. El cloro está disponible en diversas formas.
5. Este proceso es adaptable a procesos continuos y discontinuos.
6. Costo de capital relativamente bajo.
7. Puede automatizarse el control de las operaciones del proceso.
8. La primera etapa del proceso (oxidación) es fácilmente controlable.
9. El tiocianato puede oxidarse con un incremento en el consumo de reactivos.
10. El proceso puede usarse en pulpas y en soluciones claras (aguas residuales).

b) Desventajas:

1. El costo de los reactivos es alto, especialmente si se requiere de una oxidación completa, puesto que el tiocianato, las tiosales y el amonio son altos consumidores de cloro.

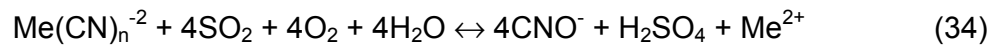
2. Se requiere automatización de la planta de tratamiento en lo que respecta a control del pH para evitar la formación de cloruro de cianógenos, el cual es más tóxico para los humanos.
3. No se recupera cianuro.
4. Existencia de cloro residual en efluentes que pueden ser tóxicos para especies acuáticas.
5. Requiere el acoplamiento de otros procesos, como el de peróxido de hidrógeno.

II.4.5.2. Proceso INCO, SO₂/Aire Para Destrucción del Cianuro.

Este proceso tiene dos versiones a saber:

- **El Proceso Noranda** utiliza el SO₂ puro y líquido de calidad industrial, el cual es introducido en la disolución o pulpa para bajar el pH hasta el intervalo de 7 a 9, luego se añade una solución de sulfato de cobre en proporción adecuada para generar un efluente que contenga la concentración deseada de cianuro [3].
- **El Proceso INCO** elimina las distintas formas de cianuro por procesos diferentes, uno de los procesos efectúa la conversión del cianuro WAD, los cianuros complejos de hierro se reducen al estado ferroso y se precipitan de modo continuo como sales metálicas de ferrocianuro insolubles de fórmula general M₂Fe(CN)₆, donde M puede ser Cu, Ni o Zn, los metales residuales liberados de los cianuros complejos se precipitan en forma de hidróxidos, el tiocianato también puede eliminarse pero sólo después de haber sido eliminado el cianuro [3].

Las reacciones fundamentales que están involucradas en el proceso INCO, SO₂/Aire, para la destrucción del cianuro y sus etapas de oxidación, neutralización y precipitación se describen a continuación, se supone que tanto el cianuro libre como el cianuro WAD se oxidan de acuerdo con las siguientes reacciones:

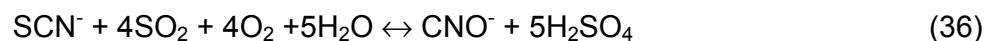


Donde $n = 3$ o 4

Los consumos teóricos de SO_2 y de CaO como reactivos son de 2.5 mg de SO_2 , por mg de cianuro WAD y 2.2 mg de CaO por mg de cianuro WAD, desde luego que en la práctica estas cantidades son mayores debido a otros diversos factores, el tiempo de reacción varía aproximadamente entre 20 y 120 minutos, la concentración de cobre necesario para un tratamiento continuo depende de las características químicas específicas del agua residual y debe determinarse experimentalmente mediante ensayos de laboratorio o en la instalación experimental, el óxido de calcio (CaO), se utiliza para neutralizar al ácido formado en las reacciones anteriores, según la reacción [3]:



La oxidación del tiocianato (SCN^-) que generalmente se disminuye entre un 10 a 20% y la hidrólisis del cianato se producen de acuerdo con las siguientes reacciones [3].



Según INCO, la eliminación del cianuro de hierro se inicia por la reducción del hierro del estado férrico a ferroso, el cianuro complejo ferroso se elimina después mediante precipitación con Cu , Zn o Ni [3].

El ácido formado durante el proceso se neutraliza con cal o sosa cáustica que se adiciona para mantener el pH en el intervalo de 8 a 10, si el pH fluctúa saliéndose de este intervalo óptimo, conduce a disminuciones en el rendimiento del proceso, en consecuencia; se debe determinar experimentalmente el valor de pH óptimo que maximiza la eliminación del cianuro y de los metales

pesados, a una temperatura entre 5 a 60°C afecta poco el rendimiento de éste proceso, este proceso se muestra en las figura 17 [3].

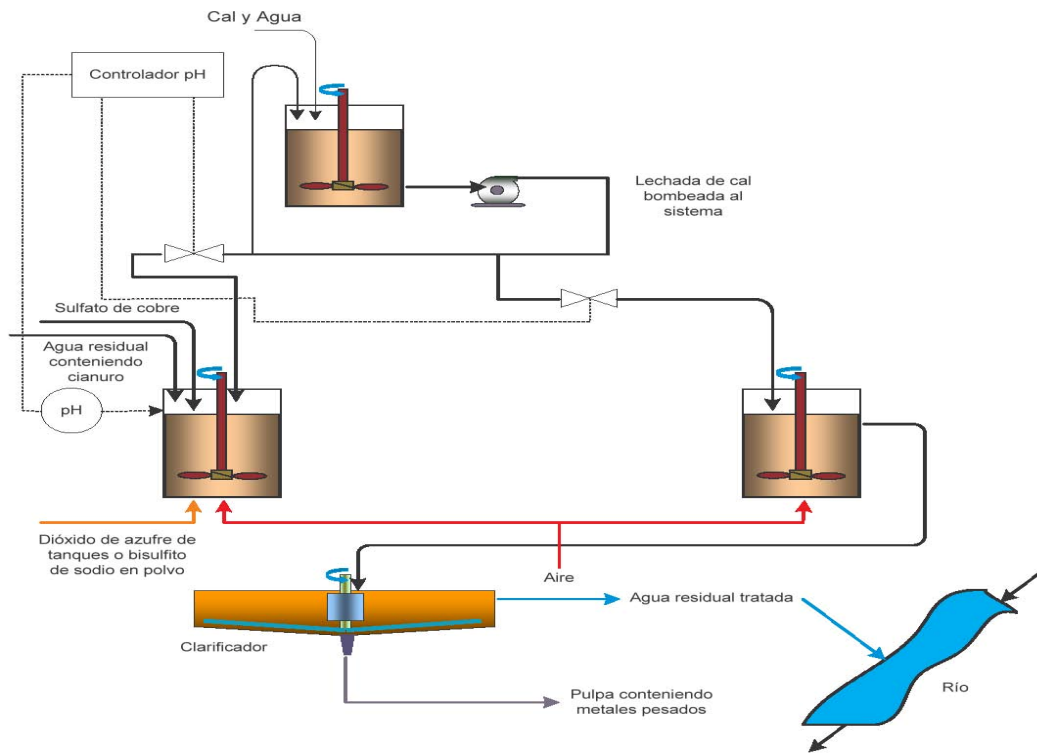


Figura 17. Proceso INCO, SO₂/Aire [30].

Las variables principales del proceso son:

- El tiempo de retención
- El volumen de aire
- La dosificación de cobre
- El pH
- La velocidad de oxidante

La cantidad de SO₂ y de otros reactivos se ajusta en función de la concentración de cianuro WAD en la solución o pulpa y se determina mediante evaluaciones en el laboratorio metalúrgico ambiental o en la instalación experimental.

El **CYTED** ha propuesto otras tecnologías aplicables al proceso INCO, como ya se ha visto líneas arriba, las reacciones de oxidación del cianuro libre y como

complejo en este proceso se realiza con oxígeno y SO_2 , el poder reductor de este reactante puede ser sustituido por otros reductores químicos que contienen SO_2 como predecesor en su proceso de fabricación y que, sin embargo, pueden sustituir al SO_2 en las reacciones de destrucción del cianuro, eliminando los riesgos tanto físicos como ambientales que implican el uso directo del SO_2 , los reductores químicos derivados del SO_2 que son activos en la destrucción del cianuro se dan a continuación, a saber [3].

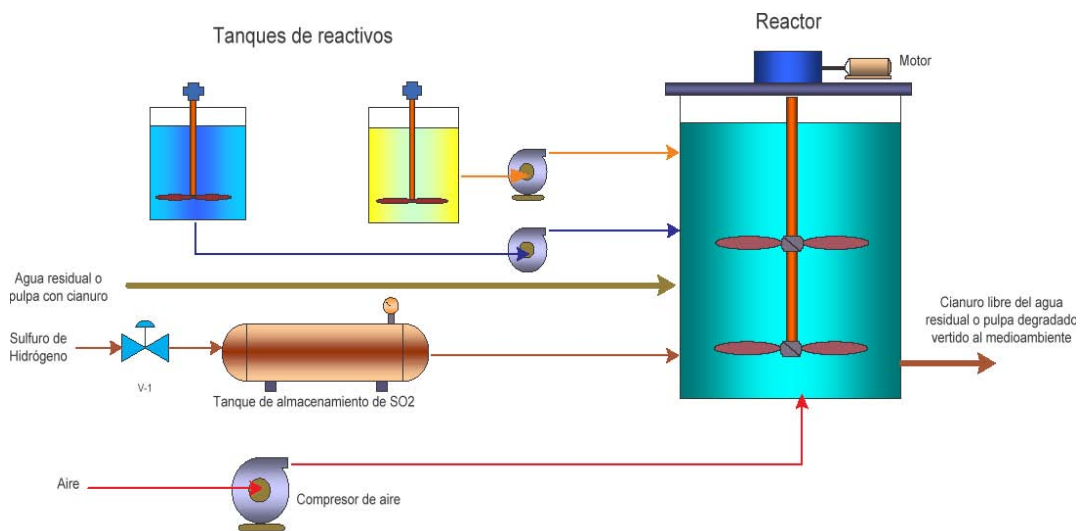


Figura 18. Diagrama esquemático del proceso INCO, según G. H. Robins CIM Bolletín – Septiembre de 1996 [24].

- Bisulfito de amonio
- Bisulfito de sodio
- Metabisulfito de sodio
- Sulfito de sodio

II.4.5.3. Proceso de Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2).

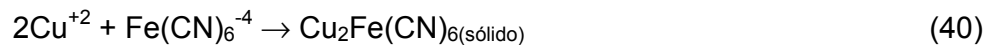
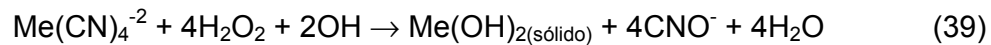
Se han desarrollado dos procesos los cuales utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos de cianuro, el primer proceso conocido como proceso Kastone, fue originalmente propuesto por la Dupont, 1974 y por Mathre y Devries, 1981, este proceso utiliza una

solución de peróxido de hidrógeno al 41% con unos pocos mg/lt de formaldehído y cobre [3].

El segundo proceso fue desarrollado por Degussa Corporation empleando una solución de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en varias concentraciones, aunque es común no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados; la reacción fundamental es [3]:



Además también se dan las siguientes reacciones:



El peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida al cianuro libre a cianato como se ve en la en la reacción 38, el cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y zinc (cianuro WAD), se oxida también a cianato durante el proceso, los metales que quedan libres durante la oxidación se precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso, según indica la reacción 39, los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble, representado en la reacción 40, el pH óptimo para la eliminación de metales después de la destrucción del cianuro es 9.0 a 9.5, si bien el proceso funciona en un amplio intervalo de valores de pH, un pH inferior a 9 es óptimo para la precipitación de cianuros de hierro, pero dado que la eliminación de metales tiene generalmente mayor importancia que la eliminación de cianuro de hierro, es preferible un pH más elevado en el proceso, generalmente, no hace falta un ajuste de pH como ocurre en otro proceso de tratamiento químico, algunas veces es necesario añadir sustancias químicas para controlar la concentración

de cobre en las soluciones con el fin de cumplir con las normas ambientales, el sistema de peróxido no se adapta bien al tratamiento de lodos debido a los requerimientos irregulares de peróxido de hidrógeno cuando hay sólidos presentes este proceso se muestra en la figura 19 [1, 3].

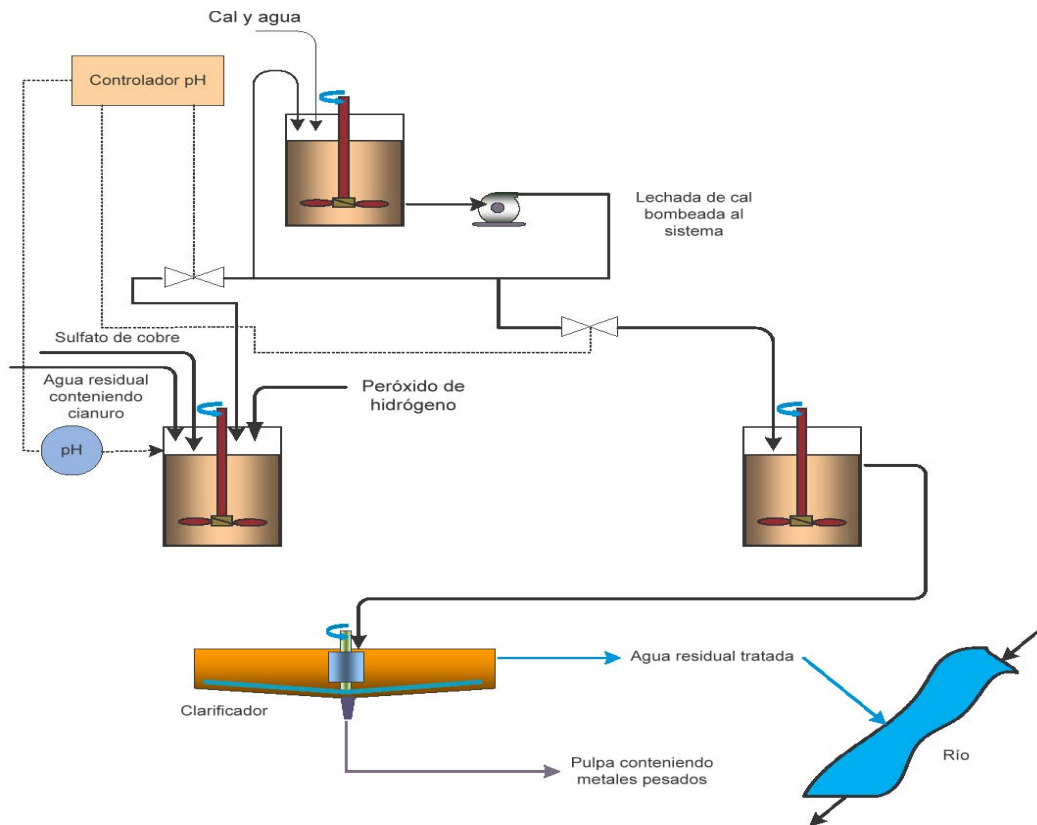


Figura 19. Proceso de peróxido de hidrógeno [30].

a) Ventajas:

1. Los costos de capital son iguales o menores que los correspondientes a otros procesos de tratamiento químicos.
2. El proceso es relativamente sencillo de diseño y funcionamiento.
3. Pueden reducirse a contenidos ambientales aceptables todas las formas de cianuro, incluidos los complejos que contienen hierro.
4. Los metales pesados se reducen apreciablemente por precipitación.

5. El proceso es adaptable a operaciones de tratamiento de tipo continuo y discontinuo.
6. El proceso se ha empleado en el tratamiento de pulpas, disoluciones de proceso clarificadas y soluciones de lavada de lixiviación en pilas.
7. El proceso ha demostrado ser eficaz en laboratorio, en instalación experimental y en funcionamiento a escala industrial.
8. No hace falta una regulación muy estricta del pH.
9. No es necesaria la automatización, pero si es recomendable para optimizarlo.
10. El proceso no produce cantidades grandes de lodo residual y no introduce cantidades apreciables de sólidos disueltos.
11. No es preciso abonar derechos de licencia.

b) Desventajas

1. El costo y consumo de sulfato de cobre y de peróxido de hidrógeno como reactivos pueden ser excesivos.
2. El proceso no elimina el amoníaco ni el tiocianato.
3. Puede ser preciso un tratamiento suplementario si las concentraciones de amoníaco, tiocianato y metales en el efluente residual sobrepasan los niveles ambientales.
4. El cianuro no se recupera.

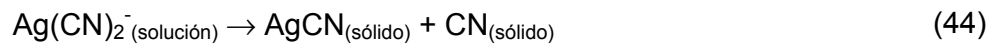
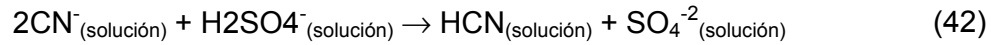
II.4.5.4. Proceso de Recuperación del Cianuro con Ácido Sulfúrico (AVR).

En el manejo de la soluciones de cianuro, se adoptan esfuerzos importantes para garantizar que el pH se mantenga siempre en medios alcalinos, para que el gas tóxico HCN no sea puesto en libertad.

El proceso Acidificación-Volatilización-Recuperación (AVR) es contrario a este principio, el pH de la solución de cianuro es menor a 10.5, debe de estar en un intervalo de 7 a 9.5, por adición de ácido sulfúrico a fin de que se forme el gas

HCN, este gas puede entonces ser absorbido en una solución de NaOH, según las reacciones siguientes [3]:

- Etapa de Acidificación



- Etapa de Volatilización (despojo)



- Etapa de Recuperación (absorción)



El proceso de Acidificación-Volatilización-Recuperación (AVR) para la recuperación del cianuro se muestra en la figura 20 [3].

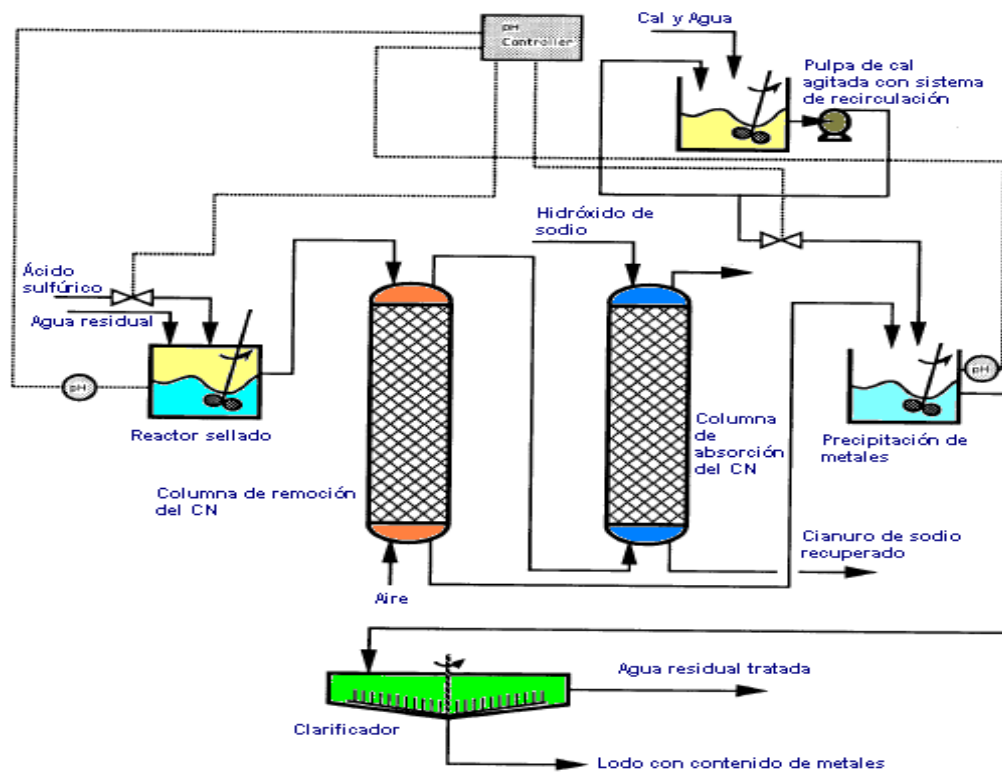


Figura 20. Proceso AVR [30].

II.4.6. Degradación Biológica.

Los residuos generados durante la cianuración se deben tratar antes de su descarga, el uso de tratamientos biocorrectivos es una excelente alternativa para resolver estos problemas ambientales, en la industria minera son usados con más frecuencia los métodos químicos para destruir cianuro, sin embargo, las investigaciones sobre la aplicación de tratamientos biocorrectivos en estas áreas se han venido incrementando a nivel industrial, debido a las ventajas que tienen para biodegradar los residuos de cianuración [31].

Los tratamientos biocorrectivos o biodegradables consisten en el uso productivo de microorganismos naturales como levaduras, hongos y bacterias para descomponer o degradar compuestos y residuos peligrosos, en sustancias menos tóxicas y en algunos casos lograr la destrucción del contaminante [31].

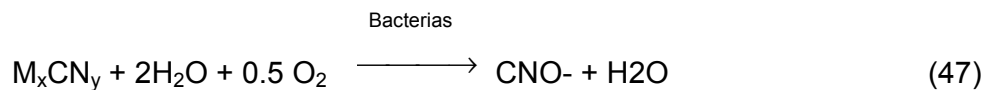
Las bacterias se aplican en los procesos de biorestauración de medios contaminados con cianuro, aunque este sea un inhibidor metabólico de algunos microorganismos, debido a que el cianuro es producido naturalmente por una gran variedad de plantas, hongos y bacterias, esto permite el desarrollo de un gran número de sistemas microbiológicos viables que metabolizan el cianuro y lo degradan [21].

Entre las bacterias que tienen la capacidad para biodegradar el cianuro se incluyen especies de los géneros *Actinomyces*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* y *Thiobacillus*, las características generales de estas bacterias son: bacilos no fermentadores, con metabolismo oxidativo, no sacarolítico y quimilitrotróficos, las bacterias quimilitrotróficas se nutren de materia inorgánica y son las más eficientes para biodegradar el cianuro de medios contaminados como los terreros de cianuración [23, 32, 33, 34].

Existen una variedad de procesos biológicos disponibles para degradar el cianuro a pesar de ser tóxico en algunas de sus formas, las principales reacciones enzimáticas que llevan a cabo las bacterias para la destrucción del

cianuro son: sustitución–adición, hidrólisis, reducción y oxidación, de los mecanismos para biodegradar cianuro, la vía oxidativa es la más factible para aplicarse a nivel industrial [21].

Los mecanismos de oxidación biológicos del cianuro fueron descritos en 1965 por Howe y posteriormente estos mecanismos fueron revisados por Knowles en 1976, el mecanismo de oxidación del cianuro utilizando bacterias descrito por Howe se muestra en las siguientes reacciones [13, 35, 36, 37].



En las ecuaciones (47, 48 y 49), se muestra el proceso de oxidación biológico de cianuro, en cual se pone en contacto la bacteria con el cianuro y lo metaboliza para eliminarlo a carbonato y amonio, después, el amoniaco reacciona para formar nitratos, nitritos y finalmente el nitrógeno, el cual es empleado por las mismas bacterias como nutriente.

El tratamiento biocorrectivo para un sistema de cianuración consiste en la inoculación de las bacterias, al terrero agotado o bien estimular las bacterias nativas del mismo con nutrientes y componentes orgánicos extras, los cuales sirven como sustratos en el crecimiento microbiológico, en algunos casos, se han aislado microorganismos específicos para degradar y asimilar el cianuro y en otros se han empleado cepas de colección las cuales provienen de laboratorios especializados como American Type Culture Collection (ATCC), lo más recomendable es añadir una población de bacterias nativas para aumentar la efectividad del proceso y después del biotratamiento debe mantenerse la concentración normal retroalimentando nutrientes, este proceso, se puede aplicar en condiciones aeróbicas o anaeróbicas [22].

En este proceso se deben considerar las reacciones enzimáticas, requerimiento de cofactores, viabilidad de las células en el tratamiento de cianuro, disponibilidad de cianuro para ser utilizado y los productos de reacciones adicionales a las que pueden estar sujetas.

Los tratamientos de biodegradación se pueden emplear para resolver problemas ambientales en una gran variedad de formas y se han aplicado en medios contaminados como suelos, mantos acuíferos contaminados principalmente con compuestos orgánicos e inorgánicos, estos métodos de biodegradación son particularmente aplicables en la eliminación de cianuro residual presente en aguas de desechos y minerales agotados.

Los primeros reportes de degradación de cianuro residual, mediante tratamientos biocorrectivos en medios lodosos o suelos aparecieron hace aproximadamente un cuarto de siglo [36].

Alrededor de los ochentas, los procesos biocorrectivos se consideraron de interés público al desarrollarse nuevas tecnologías, con todo esto, también se observa que en el tratamiento de las aguas generadas en los procesos mineros mediante una biorestauración efectiva, algunos microorganismos pueden degradar tiocianatos y algunos complejos metálicos de cianuro [18, 36].

En 1984, la compañía minera Homestake Mine en Lead Dakota del Sur en Estados Unidos, aplicó una mezcla de bacterias del género *Pseudomonas* para la destrucción de cianuro en aguas de descargas [36].

En 1991, Lichfield mostró cinco formas generales para llevar a cabo los tratamientos biocorrectivos, bioreactores, tratamiento en fase sólida, mezclado, suelos de cultivo y tratamiento in situ, en estos cinco bioprocesos se cubren todas las variantes de los procesos correctivos [18].

De los tratamientos citados, las medidas biocorrectivas in situ, se consideran unas de las mejores alternativas para el tratamiento de cianuro residual en mineral agotado a nivel industrial.

Los biotratamientos in situ no requieren excavaciones, el costo del tratamiento es más económico en comparación con los otros métodos y no requiere tecnología complicada, esto lo hace una alternativa apropiada para aplicarse en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, como los residuos de cianuro generados durante los procesos de recuperación de metales preciosos.

Los métodos biocorrectivos para la destrucción de cianuro tiene las siguientes ventajas: el tratamiento puede ser in situ, el costo del tratamiento es bajo comparado con los métodos de tratamiento químico, el tiempo de tratamiento es corto y sobre todo, la degradación del cianuro es completa y los productos finales de biodegradación son amoníaco (NH_3), dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O).

a) Biodegradación de Cianuro Aplicando *Pseudomonas* y *Bacillus*.

Las especies de los géneros *Pseudomonas* y *Bacillus* son las más comunes en los terreros, estas bacterias presentan características y propiedades que muestran resultados viables y apropiados para aplicarse en la biodegradación de cianuro, además existen antecedentes de su aplicación.

En 1975, se utilizó un microorganismo llamado *Bacillus Estearothermophilus*, para degradar cianuro en aguas de descarga [20].

En 1984, se llevo a cabo uno de los más grandes avances a la aplicación de tratamientos biocorrectivos en la degradación de cianuro en aguas de desecho, esta investigación fue realizada por la empresa Homestake Mining Company, en la cual se usaron bioreactores con una mezcla de bacterias inmovilizadas de género *Pseudomonas*.

En 1993, R. H. Lien y P. B. Altringer, realizaron una investigación en la que utilizaron *Pseudomonas Pseudoalcaligenes* para degradar cianuro en aguas residuales y obtuvieron resultados satisfactorios [29].

En 1993, G. R. V. Babu J. H. Wolfram y K. D. Chapatwala, presentaron en trabajo de degradación de cianuro en aguas residuales donde se aplicó *Pseudomonas Putida* aislada de los mismos efluentes [38].

De todas las investigaciones realizadas anteriormente, se han establecido los mecanismos de biodegradación de cianuro y se han desarrollado algunas técnicas para su tratamiento, la metodología empleada en estas investigaciones pueden ser aplicadas para la restauración de terreros agotados, sin embargo, es necesario hacer investigaciones sobre la aplicación específica de estos procesos, en el tratamiento de residuos de cianuración contenidos en los terreros agotados y las soluciones acuosas, también se deben hacer pruebas de biodegradación con bacterias aisladas de sistema de cianuración no probadas y con combinaciones de estas, para hacer más eficiente el proceso biocorrectivo.

II.4.7. Recirculación.

Aunque las tecnologías para el manejo del cianuro se han centrado en la destrucción del cianuro en sistemas de paso único, es posible recuperar y reutilizar el cianuro, y de este modo reducir al mínimo la cantidad total de cianuro utilizado y disminuir los costos operativos para algunas minas, el reciclado reduce las concentraciones de cianuro en las soluciones residuales y disminuye el costo de la destrucción del cianuro.

La recuperación y el reciclado de cianuro se utilizan desde la década de 1930, especialmente en Flin Flon (Manitoba, Canadá), Pachuca (Hidalgo, México) y Golconda Minerals (Tasmania, Australia), el proceso básico abarca tres pasos: control de pH, volatilización en condiciones muy controladas y captura del cianuro que se ha liberado [3].

Los recientes avances de la ingeniería han convertido este proceso en una posibilidad mucho más atractiva que en el pasado y la recuperación del cianuro ha sido adaptada en la última década al tratamiento de lodos en un proceso comercial patentado denominado Cyanisorb, el proceso se está aplicando en

la industria Mina Golden Cross (Waikato, Nueva Zelanda) y en la mina Delamar Silver (Idaho, EE.UU.), recientemente se han abierto dos plantas más de Cyanisorb en Brasil y Argentina [3].

Las investigaciones sobre la recuperación del cianuro continúa, una de ellas es la prueba de un tratamiento que separa los complejos de cianuro de las soluciones y los absorbe en perlas de resinas de poliestireno denominadas Vitrokele (el proceso Cyanosave), la modificación de este proceso puede aplicarse a las soluciones o a los lodos y se pueden recuperar tanto el cianuro como los metales [3].

El cianuro recuperado se recicla luego para utilizarlo en la planta de recuperación de oro, aunque ha habido pruebas exitosas del proceso en mina de Canadá, Australia y los Estados Unidos, no existe ninguna planta comercial y la investigación continúa [3].

II.5. Manejo de los Riesgo del Cianuro en la Industria Minera del Oro.

II.5.1. Escenarios de Riesgos.

Existen cuatro principales escenarios de riesgos que deben ser encarados mediante planes específicos para cada sitio [1]:

- Exposición de seres humanos o receptores ecológicos al cianuro derramado durante un accidente de transporte.
- Exposición de los trabajadores, especialmente al cianuro de hidrógeno gaseoso en lugares cerrados.
- Exposición de seres humanos por escapes de cianuro en solución al agua superficial o subterránea que puede ser ingerida.
- Exposición de receptores ecológicos, como aves o peces, a soluciones que contienen cianuro.

Los reglamentos para el transporte y los minuciosos programas de seguridad limitan los riesgos asociados al primer escenario, con respecto al segundo,

aunque en el pasado han ocurrido impactos adversos causados por escapes de las soluciones de los procesos, existen procedimientos científicos y de ingeniería para permitir la operación segura y confiable de los procesos de cianuración, cuando se fijan normas específicas para cada sitio en relación con el tercero y cuarto escenarios dentro del marco normativo para la calidad del agua, se puede proteger eficazmente la salud humana y ambiental, sistemas de gestión e investigación y desarrollo, la industria minera actualmente entiende que el manejo de los riesgos en todos sus aspectos desde la salud y la seguridad hasta las prudentes operaciones financieras es parte integral de la gestión de una compañía y un factor crítico para el éxito de una empresa industrial o comercial [1].

Las modernas compañías mineras aplican el concepto generalizado de “**sistemas de gestión**” a sus programas en los que está involucrado el cianuro, cada vez más, esta metodología se ve como parte de una buena administración en minería, así como en otras actividades industriales, los sistemas de gestión eficaces abarcan cuatro pasos formales.

II.5.2. Planificación.

Se redactan planes para detallar los procedimientos adecuados de manejo y la respuesta en caso de accidentes en relación al transporte y recepción de cianuro, almacenamiento, preparación de soluciones, procesos metalúrgicos y manejo de residuos, dichos planes incluyen procedimientos sobre derrames y contención en las operaciones mineras, así como procedimientos sobre salud y seguridad para proteger a los empleados de los posibles peligros del cianuro, además, las responsabilidades de cada uno de los empleados en cuanto a la ejecución y documentación de las acciones exigidas por los planes, debe ser explicada en detalle y claramente definida [1].

La responsabilidad por la revisión y documentación del desempeño operativo normalmente se adjudica a personas que no son parte de la operación de línea y que reportan a los funcionarios de nivel superior de la empresa, esto asegura una evaluación independiente del desempeño del sistema, también asegura

que el nivel apropiado de la gerencia de la compañía esté informada sobre el desempeño operativo, por lo tanto, la autoridad de la empresa podrá revisar y manejar eficazmente los posibles riesgos mediante la implementación de políticas y programas aplicables a múltiples lugares, los programas de manejo de riesgos pueden tener deficiencias que luego se tornan evidentes en las operaciones y procesos diarios, cuando se identifican estas deficiencias en el proceso de revisión, se debe dar prioridad a la toma de las acciones correctivas apropiadas y se deben revisar y documentar los efectos de esas acciones en las auditorías posteriores.

II.5.3. Manejo del Producto.

El aspecto más importante de un sistema bien administrado es comprender que la gente que está en contacto con el cianuro debe asumir la responsabilidad por su utilización segura, los productores de cianuro auditan a los compradores y a los sistemas de transporte, también diseñan embalajes especiales para el transporte del cianuro, los principales productores de cianuro industrial, Degussa, Dupont el CI, se han comprometido con los principios de Cuidado Responsable, los productos se manipulan y transportan de acuerdo con protocolos establecidos por las respectivas industrias y en cumplimiento de normativas nacionales e internacionales [1].

Las compañías mineras establecen sistemas de control de inventario, mantienen la capacitación de los trabajadores y los programas de higiene industrial, y, al mismo tiempo, crean y mantienen sistemas relativos a las soluciones de los procesos y al manejo de residuos específicamente diseñados para mitigar y evitar la exposición al cianuro, para lograr el éxito, se deben integrar todos los componentes del manejo de riesgos de manipulación de productos, sobre la base de cada proyecto específico.

II.5.4. Conservación y Reciclado.

Otro componente del buen manejo de los productos con cianuro es el concepto general de reducción de residuos, al reducir la cantidad de cianuro físicamente

presente es una nueva ética para el manejo seguro y ambientalmente sano de las sustancias químicas durante todo su ciclo de vida, que se ha divulgado a más de 40 países en todo el mundo, conforme a este enfoque, el CEO o el ejecutivo de mayor nivel de cada miembro de CCPA y de la mayoría de las asociaciones químicas de todo el mundo, deben implementar los principios guía y los códigos de procedimiento de Cuidado Responsable dentro de los 3 años a partir del momento en que se une a la asociación, y debe acordar someterse a la verificación pública [1].

Cuando la cantidad de cianuro utilizada en una operación se mantiene al nivel mínimo necesario para alcanzar las metas de producción, se reducen tanto los costos como los riesgos, este objetivo exige enfoques, como la ingeniería de valor, que ayuden a conservar la cantidad total de cianuro utilizado y consumido en un proceso de minería, el advenimiento de procesos de reciclado del cianuro brinda alternativas a los proyectos mineros con el fin de conservar la cantidad total de cianuro requerida, algunos ejemplos de normativas durante el ciclo de vida del cianuro son:

- 1) Establecer estándares de empaque y transporte.
- 2) Fijar estándares de higiene industrial para las concentraciones de cianuro en el aire y la seguridad de los trabajadores.
- 3) Establecer limitaciones a la descarga de efluentes en aguas superficiales y subterráneas.

Los gobiernos han utilizado los resultados de investigación y desarrollo y un proceso de política pública para establecer procedimientos y normas que protejan la seguridad de los trabajadores, la salud pública y el ambiente, por ejemplo, la forma más tóxica del cianuro, el cianuro de hidrógeno gaseoso, está regulado por estándares de higiene industrial, como los estándares ACGIH de 4.7 ppm para el aire, en el ámbito mundial, el límite de cianuro total para la protección de la salud humana se fija generalmente cerca del estándar de 0.2 mg/lit, para el agua potable, propuesta por la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos [1].

II.5.5. Toxicidad del Cianuro.

Para las plantas y los animales, el cianuro es extremadamente tóxico, derrames de cianuro pueden matar la vegetación e impactar la fotosíntesis y las capacidades reproductivas de las plantas, en cuanto a los animales, el cianuro puede ser absorbido a través de la piel, ingerido o aspirado, concentraciones en el aire de 200 partes por millón (ppm) de cianuro de hidrógeno son letales para los animales, mientras que concentraciones tan bajas como 0.1 miligramos por litro (mg/l) son letales para especies acuáticas sensibles, concentraciones subletales también afectan los sistemas reproductivos, tanto de los animales como de las plantas [1].

Las dosis letales para humanos son, en caso de que sean ingeridas, de 1 a 3 mg/kg del peso corporal, en caso de ser asimilados, de 100 a 300 mg/kg, y de 100 a 300 ppm si son aspirados, esto significa que una porción de cianuro más pequeña que un grano de arroz sería suficiente para matar a un adulto, la exposición a largo plazo a una dosis subletal podría ocasionar dolores de cabeza, pérdida del apetito, debilidad, náuseas, vértigo e irritación de los ojos y del sistema respiratorio, hay que tener mucho cuidado al manejar el cianuro, para efectos de prevenir el contacto dañino de parte de los trabajadores [1].

Los trabajadores mineros suelen tener contacto con el cianuro, sobre todo durante la preparación de la solución de cianuro y la recuperación del oro de la solución, para los trabajadores mineros, los riesgos son el polvo de cianuro, los vapores de cianuro (HCN) en el aire provenientes de la solución de cianuro y el contacto de la solución de cianuro con la piel [1].