

Estudio de la Detoxificación de Efluentes Cianurados por Oxidación con Dióxido de Azufre, Aire y Catalizadores de Cobre

Campos C.*; De la Torre E.*

*Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador
e-mail: caro-2411@hotmail.com; Ernesto.delatorre@epn.edu.ec

Resumen: Se estudió la detoxificación de efluentes cianurados, mediante oxidación con dióxido de azufre (SO_2), aire y catalizadores de Cu. Se ensayaron diversas especies de Cu tales como: CuSO_4 en solución, carbón activado granular (CAG) impregnado con CuSO_4 , CAG impregnado con Cu^0 y Cu^0 granular. Este proceso es conocido como INCO, el cual oxida el cianuro WAD a cianato y precipita los metales tales como Cu, Ni, Zn, Cd y Fe. Se realizaron ensayos a escala de laboratorio con soluciones sintéticas de 500 mg/L NaCN y efluentes cianurados industriales. Se midió la variación de CN^- con respecto al tiempo por titulación con AgNO_3 . Se estudió la influencia del pH, la dosificación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (fuente de SO_2) y las concentraciones de los diferentes catalizadores. Los tiempos de oxidación del 98 % de CN^- de las soluciones sintéticas de NaCN, bajo las mejores condiciones de operación del proceso INCO (pH 10.0; 276 N L/h aire; 400 RPM; y 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) fueron 210 min con 50 mg/L Cu^{2+} (CuSO_4), 40 min con 50 g/L de CAG impregnado con CuSO_4 , 8 min con 50 g/L de CAG impregnado con Cu^0 y 195 min con 10 g/L Cu^0 granular. Los efluentes industriales fueron detoxificados utilizando 5 g/L CAG impregnado con Cu^0 . Estos efluentes, con concentraciones iniciales de 432.50 mg/L y 112.50 mg/L de cianuro total alcanzaron 0.06 mg/L cianuro total en 90 min y 0.05 mg/L cianuro total en 40 min, respectivamente. El contenido de metales en los efluentes (Cu, Cd, Zn, Ni y Fe) luego de la precipitación llegaron a los límites permisibles de descarga a un cuerpo de agua dulce según lo establecido en el TULAS. El precio del tratamiento de efluentes cianurados por el método INCO con CAG impregnado con Cu^0 es de 6.70 USD/m³.

Palabras clave: efluentes cianurados, proceso INCO, carbón activado impregnado con cobre

Abstract: It was studied the detoxification of cyanide effluents by oxidation with sulfur dioxide (SO_2), air and copper catalyzer. The CuSO_4 solution, granular activated carbon (GAC) impregnated with CuSO_4 , GAC impregnated with Cu^0 and granular Cu^0 were studied. This process is called INCO process and it oxidizes WAD cyanide to cyanate and precipitates metals such as Cu, Ni, Zn, Cd and Fe. Experiments were conducted at laboratory scale using synthetic solutions of 500 mg/L NaCN and industrial cyanide effluents. The variation of the CN^- concentration in time was determined titrimetrically with AgNO_3 solution. The influence of pH and the concentrations of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (SO_2 source of process) and Cu catalysts on the rate of the removal of CN^- were studied. The oxidation times of the 98 % of cyanide removal from the synthetic solutions of NaCN based on the best operation conditions (pH 10.0; 276 N L/h air; 400 RPM and 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) were: 210 min (50 mg/L Cu^{2+} obtained from CuSO_4), 40 min (50 g/L GAC impregnated with CuSO_4), 80 min (5 g/L GAC impregnated with Cu^0) and 195 min (10 g/L granular Cu^0). The industrial effluents were detoxified using 5 g/L GAC impregnated with Cu^0 . These effluents with initial concentrations of 432.50 mg/L and 112.50 of total cyanide reached 0.06 mg/L total cyanide in 90 min and 0.05 mg/L total cyanide in 40 min, respectively. Besides, the metal content (Cu, Cd, Zn, Ni and Fe) of the industrial effluents after precipitation reached the permissible limits for discharges into a fresh body water according to TULAS. The price of cyanide wastewater treatment by the INCO method using GAC impregnated with carbon is 6.70 USD/m³.

Keyword: Cyanide effluents, INCO process, copper impregnated activated carbon

1. INTRODUCCIÓN

En el Ecuador, a lo largo de la historia la industria minera ha causado grandes impactos ambientales, especialmente en las zonas de Portovelo-Zaruma y Ponce Enríquez debido a las descargas directas o indirectas de relaves contaminados con cianuro y metales pesados a los ríos. Estas descargas han provocado la extinción de todas las formas de vida, ya que el

agua no es apta para el consumo de los seres vivos [7, 10]. El cianuro puede encontrarse en forma de cianuro libre, complejos cianurados débiles y moderadamente fuertes (cianuro WAD, formado por Cd, Cu, Zn, Ni y Ag) y complejos cianurados fuertes (cianuro SAD, formado por Au, Hg, Fe y Co). En cualquiera de sus clasificaciones el cianuro constituye un compuesto muy tóxico sobre las especies vivas, razón por la cual la industria minera se ha visto obligada a

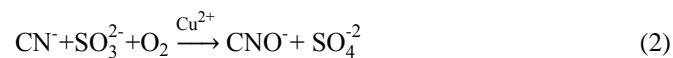
desarrollar procesos de destrucción y recuperación de cianuro. Los procesos de destrucción se basan en convertir el cianuro en compuestos menos tóxicos a través de reacciones de oxidación. Entre estos procesos se encuentran el método INCO, la oxidación con peróxido de hidrógeno, ácido de caro, carbón activado y aire, cloración alcalina y tratamientos biológicos. Por otro lado, los procesos de recuperación tienen como objetivo recuperar el cianuro empleado en la lixiviación del oro y reutilizarlo, tal es el caso de los procesos AVR y SART [6, 2].

Esta investigación se basa en el estudio del proceso INCO, el cual requiere el uso de SO_2 y aire en presencia de iones Cu^{2+} como catalizador bajo condiciones controladas de pH (8-10). El O_2 requerido para la oxidación del cianuro es suministrado en el reactor mediante burbujas de aire. El sulfito de sodio (Na_2SO_3) y el metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) son los agentes reductores comúnmente usados como fuente de SO_2 del proceso y el Cu^{2+} es obtenido a partir de CuSO_4 en solución. El pH de la solución es controlado con cal (CaO) o hidróxido de sodio (NaOH) [8].

El proceso INCO oxida rápidamente el cianuro WAD a cianato y precipita los metales liberados (Cd , Cu , Zn , Ni y Ag) en forma de hidróxidos, a excepción de los complejos cianurados de Fe que precipitan como sales metálicas de ferrocianuro de Cu , Ni o Zn . Las principales variables de este proceso son el pH, las dosificaciones de SO_2 y Cu , la velocidad de alimentación de aire y el tiempo de retención.

Las dosis de SO_2 y Cu empleadas en el proceso dependen de la concentración de cianuro WAD en la solución [7]. El SO_2 disuelto en la solución forma el ión sulfito SO_3^{2-} a pH alcalino de acuerdo a la Ecuación 1.

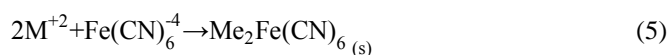
El SO_3^{2-} es el reactante del proceso del proceso INCO [3, 4]. La conversión de cianuro WAD a cianato se da de acuerdo a las reacciones presentadas en las ecuaciones 2 y 3, donde M puede ser Zn^{2+} ; Cu^{2+} ; Ni^{2+} ; Cd^{2+} and Ag^{2+} [4].



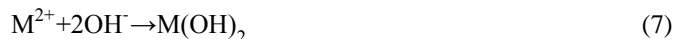
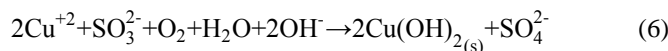
La remoción de cianuro de hierro inicia con la reducción del Fe de estado férrico a estado ferroso, como se muestra en la Ecuación 4.



Posteriormente, los complejos de cianuro ferroso precipitan con el Cu , Ni o Zn , de acuerdo a la reacción mostrada en la Ecuación 5.



Los metales remanentes en la solución precipitan en forma de hidróxidos. La precipitación del Cu ocurre de acuerdo a la Ecuación 6, mientras que el Ni y el Zn precipitan conforme la Ecuación 7.



El objetivo principal de este estudio es dar una nueva alternativa al sector minero del Ecuador, para el tratamiento de los efluentes cianurados con base en la innovación del proceso INCO. Para esto se analizará los principales parámetros de operación del proceso (pH, dosificación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y CuSO_4) y se estudiará el empleo de otros catalizadores como el Cu^0 granular, carbón activado granular (CAG) impregnado con CuSO_4 y CAG impregnado con Cu^0 a fin de mejorar la cinética del proceso INCO y llegar al límite permisible de cianuro total y metales establecidos en el TULAS. Cabe indicar que estos catalizadores han sido escogidos debido a que el CAG en presencia de Cu ha demostrado adsorber aproximadamente 22.4 mg CN/g CAG. Además, el Cu^{2+} y Cu^{1+} cataliza la reacción de oxidación del cianuro e incrementa la capacidad de adsorción del CAG [2, 5, 9].

2. METODOLOGÍA

Se realizaron ensayos con soluciones sintéticas de 500 mg/L NaCN (265 mg/L CN^-) y con efluentes cianurados provenientes del proceso de cianuración de dos compañías mineras del Ecuador. Los reactivos empleados para los ensayos fueron soluciones de CuSO_4 al 5 %, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ al 20%, NaOH 1N y HCl al 5 %, las mismas que fueron preparadas con reactivos grado analítico y agua destilada. Además se usó Cu^0 granular (0.8 × 0.6 mm) y CAG virgen (4.8 × 2.4 μm y No. Iodo 523 mg I_2/g CAG) procesado a partir de cuesco de palmiste por carbonización y activado físicamente con vapor de agua.

2.1 Ensayos con soluciones sintéticas de NaCN

Se realizaron pruebas con 1 L de solución de 500 mg/L NaCN a temperatura ambiente (18 - 20 °C) y presión atmosférica (0.72 atm). Las variables analizadas fueron: el pH (10.0 - 11.0), la dosificación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (500 mg/L - 3000 mg/L) y la concentración de cada uno de los diferentes catalizadores de Cu : CuSO_4 en solución (20 mg/L - 50 mg/L), CAG impregnado con CuSO_4 (0 g/L - 50 g/L), CAG impregnado con Cu^0 (0 g/L - 50 g/L) y Cu^0 granular (10 g/L). El pH fue medido con el pHmetro HANNA HI98128 y controlado con soluciones de HCl al 5 % y NaOH 1N. Se alimentó un flujo de aire constante de 276 NL/h, suministrado por el compresor Air America de 1 HP y medido con un rotámetro de gases marca ROTA. Se

empleó agitación mecánica a 400 RPM con el agitador BOECO modelo bUSD-20.

2.1.1. Dosificación de metabisulfito de sodio

Se realizaron dos tipos de ensayos, en el primero se adicionó el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ al 20 % solo al comienzo del proceso de oxidación y se determinó la cantidad de $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_5$ en la solución cianurada cada 30 min con el fin de analizar la cinética de la reacción con respecto a este agente oxidante. En el segundo tipo de ensayo se mantuvo constante la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ durante todo el proceso de oxidación, para ello se determinó cada cierto tiempo (10 a 30 min, según la cinética del proceso) la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ consumido y se repuso dicho consumo. En los dos casos la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ se determinó con el método de Ripper Simple (Análisis basado en titulación yodimétrica, empleado para la determinación del contenido de SO_2 en vinos y mostos).

2.1.2. Estudio Cinético de la oxidación de cianuro libre

Para el estudio cinético de la oxidación cianuro libre (CN^-), se determinó la concentración de CN^- con respecto al tiempo por volumetría con una solución de 1.6987 g/L AgNO_3 y KI al 10 % como indicador, con base en la norma ASTM D-2036.

2.1.3. Determinación de cianuro WAD y cianuro total

Una vez definidas las mejores condiciones de operación del proceso (pH, dosificación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y la concentración del catalizador seleccionado), se determinó el contenido de cianuro total y cianuro WAD. Para esto la solución detoxificada por fue sometida al proceso de destilación ácida que consiste en la descomposición de los complejos cianurados, mediante la acidificación de la muestra a fin de producir vapores de ácido cianhídrico (HCN) que a través de la destilación son recogidos en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) para formar NaCN, que finalmente se cuantifica por el método colorimétrico piridina-pirazolona con el espectrofotómetro HACH DR 2800 (método que determina de 0.002 a 0.204 mg/L CN^-).

2.1.4 Determinación del contenido de Cu en las soluciones sintéticas de NaCN

Se determinó la cantidad de Cu (proveniente de los diferentes catalizadores) en la solución de NaCN por absorción atómica antes y después de la precipitación de Cu. Para determinar la cantidad de Cu antes de la precipitación, se tomó una alícuota de 10 mL una vez finalizado el proceso de oxidación y se añadió 0.1 mL de HCl concentrado, a fin de bajar el pH a 4.5 y disolver el Cu precipitado. Mientras que para conocer el contenido de Cu residual en la solución cianurada después de la precipitación se tomó una alícuota de 10 mL y se filtró la solución para separar el Cu precipitado.

2.1.5 Obtención de CAG impregnado con Cu^0

El CAG impregnado con Cu^0 se obtuvo mediante la electrodeposición de Cu^0 sobre el CAG virgen. El ánodo y el cátodo fueron placas de Cu de 15×15 cm con un espesor de 3 mm. El cátodo fue recubierto con 25 g de CAG virgen por cada lado de la placa sostenido por una malla plástica. Los electrodos se colocaron dentro de un recipiente de 6 L de solución electrolítica (120 g/L H_2SO_4 y 60 g/L CuSO_4) con un pH de 1.5. La electrodeposición se llevó a cabo por 4 h con un voltaje de 1 V. Una vez finalizada la electrodeposición, se retiró los cátodos del recipiente y se quitó la malla plástica que cubría el cátodo a fin de liberar el CAG impregnado con Cu^0 , el cual fue lavado con agua potable para eliminar el sulfato de cobre acumulado en su superficie y secado en la estufa a 110 °C. Finalmente, se determinó el contenido de Cu^0 del CAG mediante la diferencia de pesos del CAG antes y después de la electrodeposición.

2.1.6 Obtención de CAG impregnado con CuSO_4

Para la obtención del CAG impregnado con CuSO_4 se colocaron 50 g de CAG virgen y 100 mL una solución de CuSO_4 al 15 % en un vaso de precipitación de 600 mL. Se agitó la mezcla a velocidad media en una plancha de agitación magnética (Lab Tech, LMS-3006, 110V) por un lapso de 2 h. Luego, se separó el CAG impregnado con CuSO_4 de la solución remanente de CuSO_4 con ayuda de una coladera, se lavó con agua potable el CAG impregnado con CuSO_4 y se secó en una estufa a 110 °C. Finalmente, se determinó el contenido de Cu presente en el CAG por absorción atómica (equipo Perkin Elmer AAnalyst 300).

2.2 Ensayos con efluentes cianurados industriales

El tratamiento de detoxificación de los efluentes industriales se realizó bajo las mejores condiciones de pH, dosificación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, y concentración del catalizador de Cu seleccionado, determinadas en este estudio a partir del tratamiento de detoxificación de las soluciones sintéticas de NaCN. El estudio cinético del proceso de oxidación se realizó de la misma manera que en los efluentes sintéticos, es decir con base en la de determinación de CN^- a diferentes intervalos de tiempo.

2.2.1 Muestreo de los efluentes industriales

Para evaluar el tratamiento de detoxificación de efluentes industriales del proceso de cianuración, se realizó un muestreo simple de los efluentes de las compañías mineras "Orenas S.A." y "Paz Borja" ubicadas en el cantón Camilo Ponce Enríquez (Azua), con base en la norma NTE INEN 2 169:98, la cual describe el muestreo, manejo y conservación de muestras de agua.

2.2.2 Caracterización química de los efluentes industriales

Una vez obtenidas las muestras representativas de los efluentes industriales, se realizó la caracterización química de las mismas mediante la determinación del pH y del contenido de Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Ni y Fe por absorción atómica. Además, se analizó el contenido de CN^- , CN_{WAD} y CN_{TOTAL} como se explica en la sección 2.1.3.

Una vez terminado el proceso de oxidación se realizaron análisis de CN_{WAD} , CN_{TOTAL} , y del contenido de Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Ni y Fe de los efluentes cianurados detoxificados, a fin de conocer el porcentaje de remoción de dichos parámetros con respecto a los valores obtenidos en la caracterización química y compararlos con los límites de descarga a un cuerpo de agua dulce, establecidos en el Anexo 1 del Libro VI del TULAS. Los efluentes industriales detoxificados que no cumplieron con la normativa ambiental, fueron sometidos al proceso de oxidación por un mayor tiempo al determinado por el método volumétrico, hasta llegar a valores iguales o inferiores a 0.1 mg/L de CN_{TOTAL} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Detoxificación de soluciones sintéticas de NaCN

3.1.1. Influencia del pH en la oxidación de cianuro libre y remoción de $Na_2S_2O_5$

En la Fig. 1 se muestra el efecto del pH (10.0 y 11.0) en la oxidación de CN^- y en la remoción de $Na_2S_2O_5$ en función del tiempo en una solución sintética de 500 mg/L NaCN (265.4 mg/L CN^-). Los ensayos se realizaron con un flujo constante de aire de 276 NL/h, una concentración inicial de 2000 mg/L $Na_2S_2O_5$ y 50 mg/L Cu^{2+} .

A pH 10.0 la remoción de CN^- es muy rápida durante los primeros 150 min en los cuales se oxidan alrededor de 160 mg CN^- , luego de este tiempo la reacción se vuelve lenta oxidando alrededor de 60 mg CN^- en 360 min.

Esto se debe a que a pH 10.0 el $Na_2S_2O_5$ se consume por completo a los 150 min, por ende a partir de este momento la oxidación del CN^- se da únicamente debido a la presencia de O_2 de acuerdo a la Ecuación 8.



Por otro lado, a pH 11.0 la oxidación de CN^- es lenta desde el inicio del proceso hasta el final del mismo al igual que el consumo de $Na_2S_2O_5$, ya que luego de 480 min de reacción aún hay una concentración aproximada de 100 mg/L de $Na_2S_2O_5$. Esto demuestra que a pH 10.0 se ve favorecida la oxidación de CN^- a CNO^- según la Ecuación 2, en la cual el SO_3^{2-} obtenido del $Na_2S_2O_5$ actúa como agente reductor pasando a ión sulfato (SO_4^{2-}).

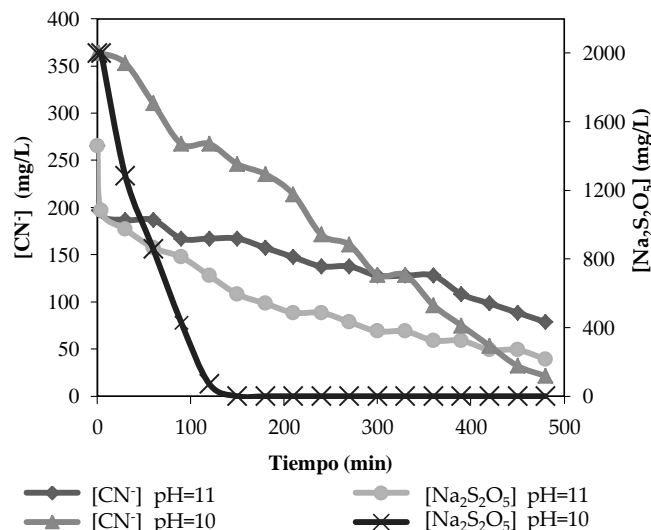


Figura 1. Influencia del pH en la oxidación de CN^- y consumo de $Na_2S_2O_5$ en función del tiempo en soluciones sintéticas de 265 mg/L CN^- (2000 mg/L $Na_2S_2O_5$; 50 mg/L Cu^{2+} ; 400 RPM y 276 NL/h aire)

3.1.2 Influencia de la dosificación de $Na_2S_2O_5$ en la oxidación de CN^-

En la Fig. 2 se muestra la influencia de la dosificación inicial de $Na_2S_2O_5$ (1000, 2000 y 3000 mg/L $Na_2S_2O_5$) en la cinética de oxidación de CN^- con un flujo constante de aire de 276 NL/h; 400 RPM; pH 10.0 y 50 mg/L Cu^{2+} . Se observa que un aumento en la concentración inicial de $Na_2S_2O_5$ no influye significativamente en la remoción de CN^- , ya que al trabajar con una concentración de 1000 mg/L $Na_2S_2O_5$ se remueve 76 % de CN^- en 480 min, mientras que con 2000 y 3000 mg/L $Na_2S_2O_5$ se remueve el 84 % de CN^- .

Por otro lado la Fig. 2 indica que los 1000 mg/L de $Na_2S_2O_5$ se consumen completamente en 120 min, los 2000 mg/L en 150 min y los 3000 mg/L en 240 min, lo que significa que a partir de los tiempos mencionados la oxidación del CN^- se da solo en presencia de O_2 como se muestra en la Ecuación 8. Esto demuestra que el exceso de $Na_2S_2O_5$ no aumenta la velocidad de oxidación de CN^- a CNO^- . Según los estudios realizados por Breuer et al. (2011) esto se debe a que el exceso de SO_3^{2-} obtenido del $Na_2S_2O_5$ se oxida SO_4^{2-} de acuerdo a la Ecuación 9, mientras que el CN^- solo reacciona con la cantidad estequiométrica requerida como se indica en la Ecuación 2.



Esto sugiere que el $Na_2S_2O_5$ se debería mantener a una concentración constante a fin de que el SO_3^{2-} este presente durante todo el proceso de oxidación. En la Fig. 3 se presenta la cinética de oxidación de CN^- a las mismas condiciones de los ensayos de Fig. 2 pero manteniendo constante las concentraciones de 500, 1000 y 2000 mg/L $Na_2S_2O_5$.

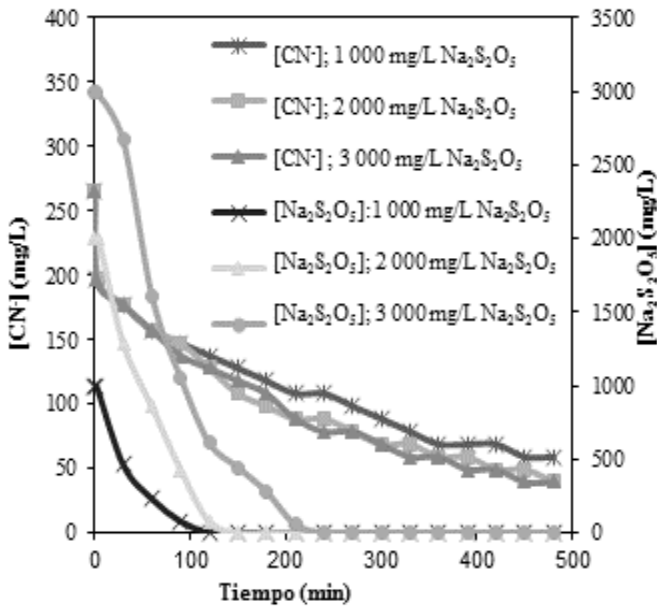


Figura 2. Influencia de la dosificación inicial de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ en la oxidación de CN^- y consumo de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ en función del tiempo en soluciones sintéticas de 265 mg/L CN^- (pH 10,0; 50 mg/L Cu^{2+} ; 276 N L/h aire y 400 RPM)

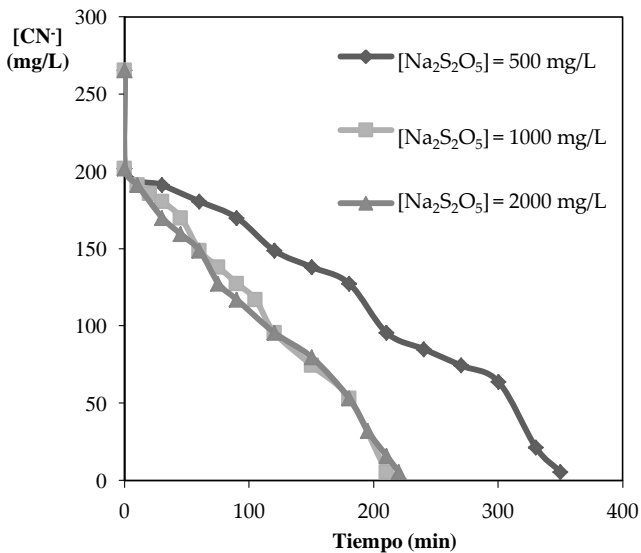


Figura 3. Influencia de la dosificación constante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ en la oxidación de CN^- en función del tiempo en soluciones sintéticas de 265 mg/L CN^- (pH 10,0; 50 mg/L Cu^{2+} ; 276 N L/h aire y 400 RPM)

Se observa que con una concentración constante de 500 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ se logra oxidar el 98 % de CN^- en 350 min, mientras que con 1000 y 2000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ se oxida la misma cantidad de CN^- en 210 y 220 min, respectivamente. Esto demuestra que los mejores resultados en la remoción de CN^- se obtienen al usar una concentración constante de 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y que el exceso de este agente reductor no contribuye a la remoción del CN^- .

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la cinética de oxidación de CN^- y se detalla el consumo promedio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ de los ensayos presentados en la Fig. 3. El empleo de una concentración constante de 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, equivale a usar un promedio de 3000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (que se

van añadiendo paulatinamente de acuerdo a las necesidades del proceso) logrando un 98 % de remoción de CN^- en 210 min.

Sin embargo, con base en la Fig. 2 al añadir al inicio del proceso 3000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ se remueve aproximadamente el 84 % de CN^- en 480 min. Esto demuestra que al ir añadiendo paulatinamente el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ de acuerdo a las necesidades del proceso de oxidación se minimiza la reacción directa del SO_3^{2-} con el O_2 y por ende se evita el consumo innecesario de este gas, el cual limita la velocidad de oxidación del CN^- .

Tabla 1. Resultados de la cinética de oxidación de CN^- de soluciones sintéticas de 265 mg/L CN^- a pH 10,0; 50 mg/L Cu^{2+} ; 276 NL/h y 400 RPM con diferentes dosificaciones constantes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5]_{\text{constante}}$ (mg/L)	Consumo promedio $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5]$ (mg/L)	Oxidación CN^- (%)	Tiempo oxidación (min)
500	2 500	98	350
1000	3000	98	210
2000	5 500	98	220

3.1.3 Influencia de la dosificación de los catalizadores de Cu en la oxidación de CN^-

Los estudios realizados por Breuer et al. (2011), indican que el Cu^{2+} obtenido a partir del CuSO_4 actúa como un catalizador en la oxidación del SO_3^{2-} con O_2 , facilitando la transferencia de electrones del SO_3^{2-} al O_2 . En la Fig. 4 se presenta la influencia de la dosificación de Cu^{2+} (50, 40 y 20 mg/L) en la oxidación del CN^- , al emplear una concentración constante de 1000 mg/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 400 RPM y 276 NL/h aire.

Además, señala que el CN^- se oxida paralelamente con el SO_3^{2-} de acuerdo a la Ecuación 2 y que al añadir Cu^{2+} a la solución cianurada se forma $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ que actúa como catalizador de esta reacción. Por esta razón en la Fig. 4 se observa que a medida que aumenta la cantidad de Cu^{2+} empleado en el proceso de oxidación, disminuye el tiempo de remoción de CN^- .

En los últimos minutos del proceso se observó que la solución cianurada que inicialmente era transparente empezó a tornarse celeste como se observa en la Fig. 5, lo cual se debe presumiblemente a la precipitación del Cu en forma de hidróxido según la Ecuación 6.

Esto sugiere que inicialmente se oxida el CN^- presente en la solución, posteriormente el $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ y finalmente precipita el Cu liberado del complejo cianurado de Cu.

Adams (1994) señala que El Cu^{1+} y el Cu^{2+} catalizan la oxidación del cianuro con CAG en presencia de O_2 , y a su vez aumentan la capacidad de adsorción de este catalizador.

Esto se atribuye al incremento de sitios activos en la superficie del CAG y a la formación de especies complejas de cianuro.

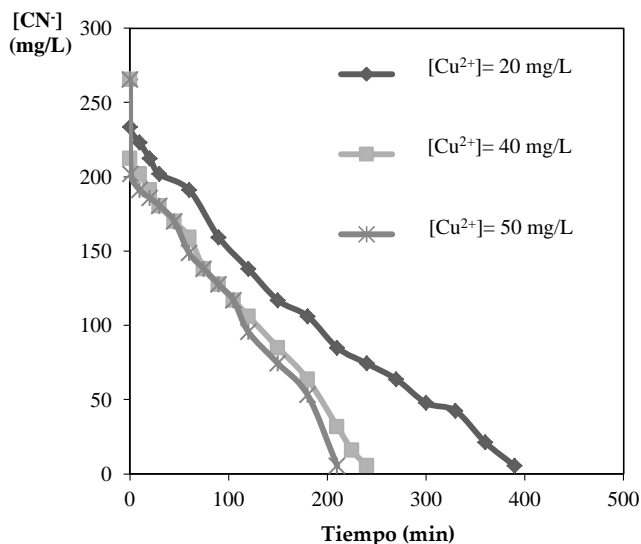


Figura 4. Influencia de la dosificación de Cu^{2+} en la oxidación de CN^- en función del tiempo en soluciones sintéticas de 265 CN^- (pH 10.0; 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 50 mg/L Cu^{2+} ; 400 RPM y 276 NL/h aire)

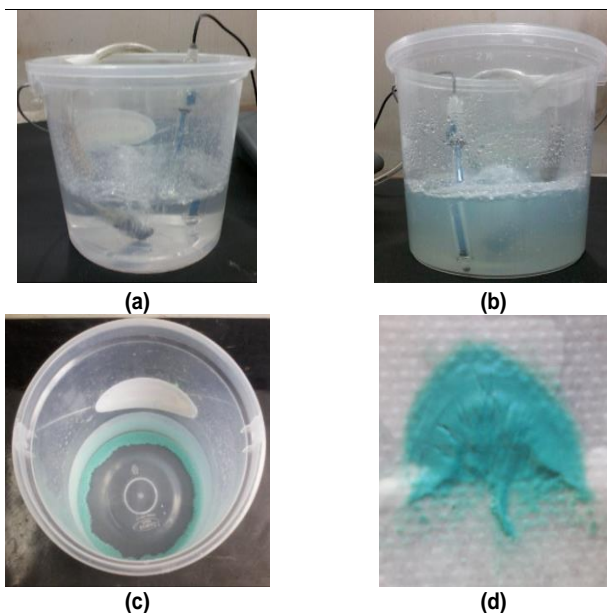


Figura 5. Oxidación de CN^- y precipitación de Cu . (a) Inicio del proceso, (b) Final del proceso (precipitación de Cu), (c) Sedimentación del precipitado Cu y (d) Precipitado Cu

En la Fig. 6 se presenta la cinética de oxidación de CN^- al emplear 50 y 30 g/L de CAG impregnado con CuSO_4 (0,24 % Cu en peso). Además, se muestra la cinética de oxidación con 50 g/L de CAG virgen, 50 g/L de CAG virgen con 50 mg/L de Cu^{2+} (obtenido a partir de CuSO_4) y 50 mg/L Cu^{2+} . Todos los ensayos se llevaron a cabo a pH 10.0; 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 276 NL/h aire y 400 RPM.

Se observa que al trabajar con 50 g/L de CAG virgen se logra oxidar el 98 % de CN^- en 360 min mientras que al usar 50 g/L de CAG impregnado con CuSO_4 se remueve esta misma cantidad de CN^- en 40 min, lo que indica que el CAG activado impregnado con CuSO_4 mejora hasta 9 veces el tiempo de oxidación de CN^- . Según Deveci et al. (2006) este comportamiento se debe a la formación de cargas positivas

en los sitios activos del CAG, que al ser impregnado con Cu actúa como un catalizador redox en presencia de aire.

Por otro lado, al introducir por separado 50 g/L de CAG con 50 mg/L Cu^{2+} se remueve el 98 % de CN^- en 195 min, con 50 mg/L de Cu^{2+} en 210 min, mientras que con 30 g/L de CAG impregnado con CuSO_4 se alcanza este porcentaje de remoción en 85 min. Esto muestra que el mejor efecto catalítico en la oxidación del CN^- se obtiene con CAG impregnado con CuSO_4 debido al efecto catalizador del CAG y del $\text{Cu}(\text{CN})_2$ y las propiedades de adsorbentes del CAG.

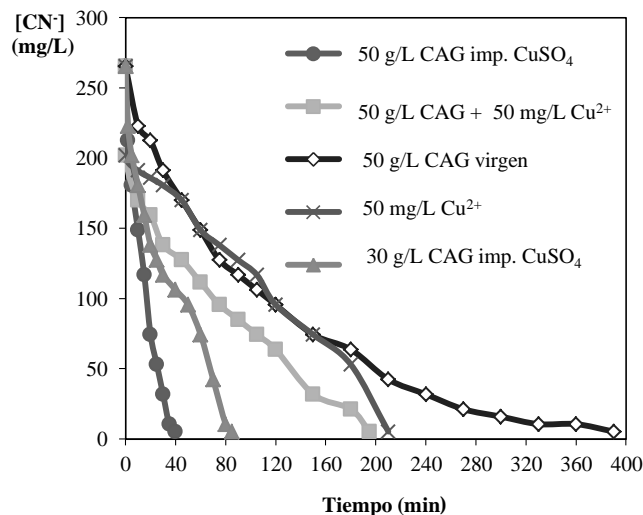


Figura 6. Influencia de la dosificación de CAG impregnado con CuSO_4 (0,24 % Cu), CAG virgen (malla 4×8, No. Iodo 523 mg I₂/g CAG) y Cu^{2+} en la oxidación de CN^- en función del tiempo de soluciones sintéticas de 265 mg/L CN^- (pH 10.0; 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 400 RPM y 276 NL/h aire)

En la Fig. 7 se presentan las cinéticas de oxidación de CN^- en una solución al emplear de 1 a 50 g/L de CAG impregnado con Cu^0 , todos los ensayos se realizaron a pH 10.0; 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 400 RPM y 276 NL/h aire.

Además, con el objetivo de estudiar el efecto catalizador del Cu^0 se realizó un ensayo con 10 g/L de Cu^0 granular (0.6×0.8 mm). Los ensayos con CAG impregnado con Cu^0 de muestran que la velocidad de remoción de CN^- es muy rápida desde el inicio del proceso hasta el final del mismo y que se incrementa en función de la cantidad de catalizador empleado.

Al usar 50 g/L de catalizador se remueve el 98 % de CN^- en 8 min, mientras que con 5 g/L este porcentaje de remoción se alcanza en 80 min. Por otra lado, se tiene que el empleo de 10 g/L Cu^0 granular presenta la cinética más lenta en la remoción de CN^- de la Fig. 7, con el 98 % de oxidación CN^- en 220 min que es un valor similar al obtenido con 1 g/L de CAG impregnado con Cu^0 .

A fin de realizar un análisis comparativo de todos los catalizadores empleados en la oxidación de CN^- y definir el que mejor se ajuste a las necesidades del proceso para posteriormente tratar los efluentes cianurados industriales del proceso de cianuración.

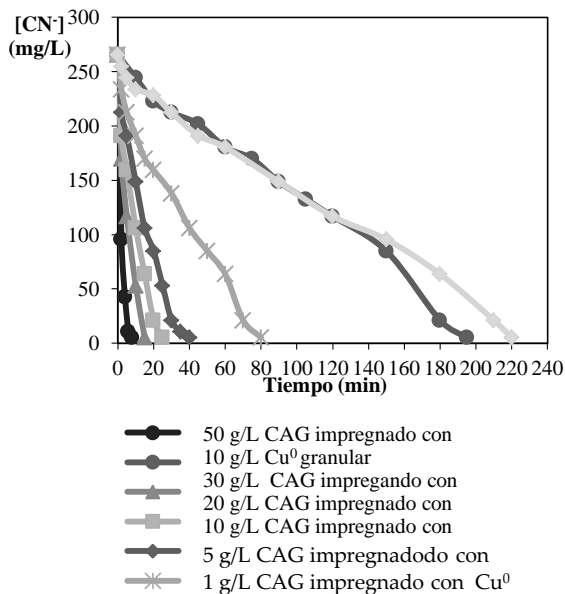


Figura 7. Influencia de la dosificación de CAG impregnado Cu⁰ (20 % Cu⁰); CAG virgen (malla 4x8, No. Iodo 523 mg I2/g) y Cu⁰ granular (0.6x0.8 mm) en la oxidación de CN⁻ en función del tiempo de soluciones sintéticas de 265 mg/L CN⁻ (pH 10.0; 1000 mg/L Na₂S₂O₅; 400 RPM y 276 NL/h aire)

En la Tabla 2 se presentan un resumen de los tiempos de oxidación obtenidos con los diferentes catalizadores y la cantidad de Cu residual proveniente de los mismos antes y después de la precipitación de Cu.

Todos los ensayos se realizaron a pH 10.0, una concentración constante de 1000 mg/L Na₂S₂O₅, 276 NL/h aire y 400 RPM, que constituyen los mejores parámetros en el proceso. Se observa que los mejores resultados en la remoción de CN⁻ se obtienen al emplear CAG impregnado con Cu⁰. Sin embargo, al usar concentraciones superiores a 5 g/L de este catalizador, se obtienen concentraciones de Cu residual superiores a 20 mg/L Cu luego de la precipitación, siendo este un valor que excede el permitido por TULAS que establece un límite permisible de 1.0 mg/L Cu.

Esto se debe a que el contenido de Cu⁰ en el CAG impregnado con Cu⁰ es alto, por ende la cantidad depositada en la solución también lo es. Además, se observa que al usar 5 g/L de CAG impregnado con Cu⁰ y 30 g/L de CAG impregnado con CuSO₄ se obtienen tiempos similares de remoción del 98 % CN⁻ (85 y 80 min, respectivamente).

En cuanto al contenido de Cu residual se observa que con CAG impregnado con Cu⁰ quedan 1.22 mg/L de Cu luego de la precipitación y con 30 g/L de CAG impregnado con CuSO₄ quedan 0.88 mg/L Cu, que se ajustan a la normativa ambiental vigente, por lo que se considera que son catalizadores aptos para el proceso.

Por otra parte, el uso de 50 g/L de CAG virgen con 50 mg/L Cu²⁺ es equivalente a emplear 10 g/L Cu⁰ granular, con un porcentaje de remoción del 98 % CN⁻ en 195 min. En cuanto al contenido de Cu residual después de la precipitación, se tienen 0.40 mg/L Cu al emplear 50 g/L de

CAG virgen con 50 mg/L Cu²⁺ y con los 10 g/L Cu⁰ granular se llega a 0.89 mg/L Cu.

Tabla 2. Resultados de la cinética de primer orden con respecto al CN⁻ de la oxidación de soluciones sintéticas de 265 mg/L CN⁻ (pH 10.0; 1000 mg/L Na₂S₂O₅; 400 RPM y 276 NL/h aire con diferentes catalizadores de Cu)

Parámetros	Tiempo de oxidación del 98% de CN ⁻ (min)	[Cu] _{residual} (mg/L)	
		Antes precipitación	Después Precipitación
50 mg/L Cu ²⁺	210	---	1.17
50 g/L CAG virgen + 50 mg/L Cu ²⁺	195	---	0.40
50 g/L CAG impregnado CuSO ₄	40	61.70	1.51
30 g/L CAG impregnado CuSO ₄	85	57.00	0.88
10 g/L Cu ⁰ granular	195	67.50	0.89
50 g/L CAG impregnado Cu ⁰	8	179.30	38.47
30 g/L CAG impregnado Cu ⁰	15	155.00	32.86
20 g/L CAG impregnado Cu ⁰	25	138.50	28.40
10 g/L CAG impregnado Cu ⁰	40	134.80	22.69
5 g/L CAG impregnado Cu ⁰	80	90.10	1.22
1 g/L CAG impregnado Cu ⁰	220	54.60	1.01

Estos catalizadores cumplen con los requerimientos del proceso de oxidación de efluentes cianurados, sin embargo el tiempo de remoción de CN⁻ duplica al empleado por los 5 g/L de CAG impregnado Cu⁰ y 30 g/L de CAG impregnado CuSO₄ (80 y 85 min), por lo que se descarta su empleo en el tratamiento de efluentes cianurados.

Finalmente, se analizan los catalizadores de Cu que presentaron los menores tiempos en la remoción de CN⁻, siendo estos los 50 mg/L Cu²⁺ y el 1 g/L de CAG impregnado con Cu⁰ con tiempos de remoción del 98 % de CN⁻ de 210 y 220 min, respectivamente. En cuanto al contenido de Cu residual de la solución cianurada, con 50 mg/L Cu²⁺ se llega a 1.17 mg/L Cu luego de la precipitación y con 1 g/L de CAG impregnado con Cu⁰ se solubilizan 54.60 mg/L Cu y luego de la precipitación se tiene 1.01 mg/L Cu. Esto demuestra que en presencia de CAG a pesar de tener mayor cantidad de Cu solubilizado, luego de la precipitación la cantidad de Cu residual es menor a cuando solo se emplea CuSO₄ (50 mg/L Cu²⁺) en solución. Siendo esto un indicio que el CAG impregnado con Cu⁰ adsorbe en su superficie complejos cianurados de Cu incluso en mínimas cantidades. Estos catalizadores tampoco pueden ser considerados como candidatos en la remoción de CN⁻ de los efluentes industriales, ya que su cinética de reacción es muy lenta.

Luego de haber realizado un análisis de cada uno de los catalizadores de Cu se concluye que los mejores resultados tanto en el tiempo de oxidación de CN⁻ como en la precipitación de Cu, se obtienen con 5 g/L de CAG impregnado Cu⁰ y 30 g/L de CAG impregnado con CuSO₄ con 80 y 85 min de tiempo oxidación, respectivamente. Por

lo que para seleccionar el mejor catalizador se tomarán en cuenta tres factores. Primero, 5 min de diferencia en el proceso de oxidación, a nivel industrial representan costos energéticos, de mantenimiento y mano de obra. Segundo, el empleo de grandes cantidades de CAG genera problemas en la agitación ya que no se tiene un movimiento uniforme del catalizador y además el CAG tiende a romperse por el rozamiento generado entre sí y finalmente se debe considerar que el CAG virgen bordea un costo de 1.00 USD en el mercado, por lo que se debe emplear la menor cantidad de catalizador posible para reducir costos. Con todo lo expuesto, se concluye que el tratamiento de efluentes cianurados se realizará con 5 g/L de CAG impregnado con Cu^0 .

3.1.4 Detoxificación de efluentes industriales del proceso de cianuración

En la Fig. 8 se presentan las cinéticas de oxidación de CN^- de los efluentes cianurados de las compañías mineras “Orenas S.A.” y “Paz Borja” ubicadas en el Cantón Camilo Ponce Enríquez. Estos efluentes provienen del proceso de cianuración y su tratamiento tiene como objetivo determinar la eficacia del método INCO modificado que se ha desarrollado en este estudio.

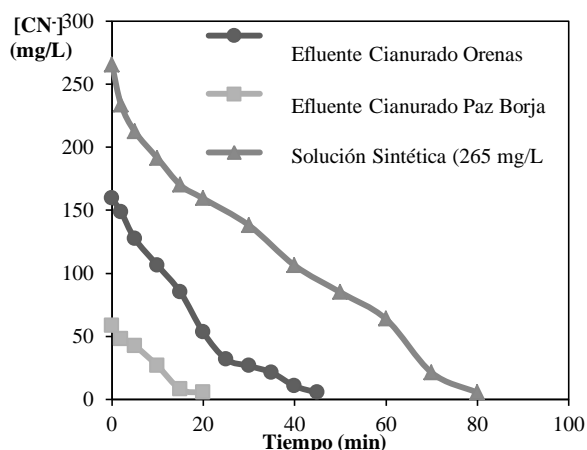


Figura 8. Oxidación de CN^- en función del tiempo de efluentes cianurados y una solución sintética de 265.4 mg/L CN^- (pH 10.0; 5 g/L CAG impregnado Cu^0 ; 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 400 RPM y 276 NL/h aire)

El tratamiento de los efluentes cianurados industriales se realizó con base en los mejores resultados obtenidos en el tratamiento de detoxificación de soluciones sintéticas de NaCN (pH 10.0; 5 g/L CAG impregnado Cu^0 ; 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 276 NL/h aire y 400 RPM). En la Fig. 8 se observa que el efluente cianurado Orenas con 159.2 mg/L CN^- inicial requiere 45 min para remover el CN^- , mientras que el efluente cianurado Paz Borja con 58.4 mg/L CN^- inicial necesita 20 min, lo que indica que el tiempo de oxidación es directamente proporcional al contenido inicial de CN^- presente en los efluentes.

Los efluentes industriales tienen presencia de metales (Cu, Ni, Cd, Zn, Fe, Ag, Au, etc.) que forman complejos metálicos con el CN^- . Por ende, el método volumétrico empleado para determinar el CN^- resulta ser ineficiente en la evaluación de

la detoxificación de los efluentes cianurados, ya que no mide los complejos de cianuro y solo detecta concentraciones mayores a 5 mg/L CN^- . Razón por la cual, se midió el contenido de CN^- , CN_{WAD} y CN_{TOTAL} por el método colorimétrico piridina-pirazolona con un límite de detección de 0.002 a 0.204 mg/L de CN^- , cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentración de las especies de cianuro en efluentes cianurados y una solución de 265 mg/L CN^- en la oxidación de CN^- (pH 10.0; 5 g/L CAG impregnado Cu^0 ; 1000 mg/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 400 RPM y 276 NL/h aire)

Muestra	Tiempo de Oxidación (min)	CN_{TOTAL}	CN_{WAD}	CN^-
		(mg/L)		
Efluente Cianurado Orenas	0	432.50	315.00	159.20
	45	5.26	4.62	2.47
	90	0.06	0.02	<0.01
Efluente Cianurado Paz Borja	0	112.50	87.50	58.40
	20	3.50	2.20	1.20
	40	0.05	0.02	<0.01
Solución Sintética NaCN	0	265.40	265.40	265.40
	80	0.28	0.26	0.12

La Tabla 3 muestra que luego de los tiempos de oxidación determinados con el método volumétrico en el tratamiento de los efluentes cianurados, aún se tiene presencia de cianuro en concentraciones superiores a 0.1 mg/L CN_{TOTAL} , por lo que se duplicó el tiempo de oxidación de los dos efluentes. Esto permitió llegar a la concentración de CN_{TOTAL} establecida por el TULAS.

Por otro lado, se tiene que el cianuro se remueve más rápido en forma de complejos cianurados que en forma de CN^- , ya que según los datos de la Tabla 3, el efluente Orenas contenía inicialmente 432.50 mg/L CN_{TOTAL} y con 90 min de tratamiento se redujo a 0.06 mg/L CN_{TOTAL} . Mientras que al tratar el efluente sintético de NaCN con 265.4 mg/L CN_{TOTAL} luego de 80 min se tiene 0.28 mg/L CN_{TOTAL} .

En el tratamiento del efluente Orenas, se observó que a partir de los 45 min (tiempo hasta el que se pudo medir el contenido de CN^-), el efluente empezó a tornarse de un color pardo intenso, y finalmente hubo la presencia de un precipitado café oscuro que teóricamente corresponde a los metales librados del CN_{WAD} . La Fig. 9 se presenta un esquema del proceso de oxidación de este efluente, donde se evidencian las observaciones descritas.

Sin embargo, en el caso del efluente Paz Borja al final del proceso el agua se tornó de un color pardo claro pero no hubo presencia de precipitado. Con el objetivo de entender el comportamiento de los efluentes cianurados se analizó por absorción atómica el contenido de metales (Au, Ag, Cu, Cd, Zn, Ni y Fe) antes y después del proceso de oxidación, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4. Además, se muestran los límites permisibles de descarga de metales según lo establecido en el TULAS.

Los datos de la Tabla 4 indican que antes del proceso de oxidación los contenidos de Cu (113.00 mg/L) y Fe (28.20 mg/L) del efluente Orenas estaban fuera de la norma ambiental (1.00 mg/L Cu y 10.0 mg/L Fe).

embargo, conforme se fue dando el proceso de oxidación este contenido disminuyó a 0.36 mg/L Cu y 0.11 mg/L Fe en 90 min. En cuanto a los contenidos de Cd, Zn y Ni se tiene que desde el inicio del proceso cumplen con la norma ambiental vigente, sin embargo su contenido también disminuyó a medida que se dio la oxidación. Por otro lado, se observa que el contenido de Ag es de 0.54 mg/L y luego de 90 min de oxidación se reduce a 0.06 mg/L, mientras que el contenido de Au no disminuye con el transcurso del tiempo.

Cabe indicar, que el contenido de Ag y el Au no están normados en el TULAS pero su contenido es de gran importancia por su gran valor comercial.

Tabla 4. Concentración de metales en efluentes cianurados y una solución sintética de 265 mg/L CN⁻ antes y después de la oxidación de CN⁻ (pH 10.0; 5 g/L CAG impr. con Cu⁰; 1000 mg/L Na₂S₂O₅; 400 RPM y 276 NL/h aire

Efluente	Tiempo (min)	Au	Ag	Cu	Cd	Zn	Ni	Fe
		(mg/L)						
Orenas	0	0.31	0.54	113.00	0.02	2.17	1.25	28.20
	45	0.27	0.20	10.01	<0.01	<0.01	0.12	0.41
	90	0.27	0.06	0.36	<0.01	<0.01	0.10	0.11
Paz Borja	0	0.14	0.81	10.59	<0.01	0.27	0.90	5.20
	20	0.14	0.24	20.39	<0.01	0.15	0.74	3.78
	40	0.13	0.20	24.08	<0.01	0.07	0.48	3.49
Solución Sintética NaCN	0	--	--	0.00	---	---	---	---
	80	--	--	1.22	---	---	---	---
*Límite de descarga TULAS		--	--	1.00	0.02	5.00	2.00	10.0

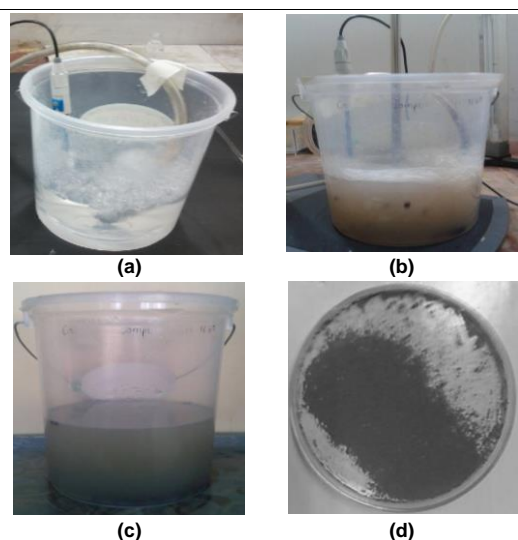


Figura 9. Oxidación del efluente cianurado Orenas (a) Inicio del proceso, (b) Final del proceso (precipitación de metales), (c) Sedimentación del precipitado (d) Precipitado de metales

En cuanto al efluente Paz Borja se observa que al inicio del proceso todos los metales (Cd, Ni, Zn y Fe) a excepción del Cu (10.59 mg/L) cumplen con la normativa ambiental. Al igual que en el caso del efluente Orenas los contenidos de Cd, Zn, Ni, Fe y Ag disminuyen con el transcurso del proceso de oxidación, mientras que el Au no se remueve. Sin embargo, el contenido de Cu aumenta con el pasar del tiempo de 10.59 mg/L a 24.08 mg/L en 40 min.

Esto puede atribuirse al bajo contenido de Fe presente en el efluente Paz Borja (3.49 mg/L Fe) en comparación al efluente Orenas (28.2 mg/L Fe), ya que de acuerdo a la información bibliográfica el método INCO oxida el CN_{WAD} a CNO⁻ y los metales liberados precipitan en forma de hidróxidos, mientras que los complejos cianurados de Fe se reducen a estado ferroso y precipitan como sales metálicas de ferrocianuro de Cu, Ni o Zn. Por esta razón algunos autores sugieren el empleo de cloruro férrico (FeCl₃) como fuente de Fe, para precipitar todos los metales del efluente [6].

Cabe indicar que el costo del tratamiento de efluentes cianurados por el método presentado en este estudio es de 6.70 USD/m³ de efluente detoxificado. Al comparar el precio de este tratamiento con otros procesos de oxidación de cianuro como el peróxido de hidrógeno y ácido de caro que tienen un costo promedio de 4 USD/Kg cianuro total, se tendría un costo de 1.73 USD/m³ de efluente tratado [1].

Lo cual indica que el método planteado en este estudio es 3.87 veces más caro que otros métodos encontrados en el mercado. Sin embargo, se debe considerar que el método INCO modificado con CAG impregnado con Cu⁰ a diferencia del ácido de caro y peróxido de hidrógeno permite llegar a los límites permisibles de descarga de cianuro de total y de metales (Cu, Fe, Zn, Cd y Ni) establecidos en el TULAS, por lo que no necesita de otros métodos de detoxificación complementarios.

4. CONCLUSIONES

En el tratamiento de soluciones sintéticas de 500 mg/L NaCN (265 mg/L CN⁻) a pH 10.0; 50 mg/L Cu²⁺; 400 RPM; 276 NL/h aire y una concentración inicial de 3000 mg/L Na₂S₂O₅ se obtuvo el 84 % de remoción de CN⁻ en 480 min. Mientras que al usar una concentración constante de 1000 mg/L Na₂S₂O₅ (equivalente a añadir al inicio del proceso 3000 mg/L Na₂S₂O₅) se tuvo el 98 % de remoción de CN⁻ en 210 min, debido a que al ir añadiendo paulatinamente el Na₂S₂O₅ de acuerdo a las necesidades del proceso se minimiza la reacción directa del SO₃²⁻ con el O₂.

Los tiempos de oxidación del 98 % de CN⁻ de las soluciones sintéticas de 500 mg/L NaCN⁻ bajo las mejores condiciones de operación del proceso INCO (pH 10.0; 400 RPM; 276 NL/h aire y una concentración constante de 1000 mg/L Na₂S₂O₅) fueron 210 min con 50 mg/L Cu²⁺ obtenido a partir de CuSO₄, 40 min con 50 g/L de CAG impregnado con CuSO₄, 8 min con 50 g/L de CAG impregnado con Cu⁰ y 195 min con 10 g/L Cu⁰ granular.

El método INCO permitió oxidar el CN_{WAD} y precipitar el Cu presente en las soluciones sintéticas de 500 mg/L NaCN. Los mejores resultados en el tratamiento de detoxificación de estas soluciones se obtuvieron a pH 10,0; 1000 mg/L $Na_2S_2O_5$ (concentración constante); 400 RPM; 276 NL/h aire; y 5 g/L CAG impregnado con Cu^0 , llegando a 0.28 mg/L CN_{TOTAL} y 1.22 mg/L Cu en 80 min. Al emplear dosificaciones mayores a 5 g/L de CAG impregnado con Cu^0 , el contenido de Cu luego de la precipitación fue mayor a 20 mg/L, que es un valor superior al establecido por la normativa ambiental vigente (1 mg/L Cu).

La detoxificación de los efluentes cianurados industriales mediante el método INCO modificado (276 NL/h aire; pH 10,0; concentración constante de 1000 mg/L $Na_2S_2O_5$ y 5 g/L CAG impregnado con Cu^0) permitió remover el CN_{TOTAL} del efluente Orenas de 432.50 mg/L a 0.06 mg/L CN_{TOTAL} en 90 min y del efluente Paz Borja de 112.50 mg/L a 0.05 mg/L CN_{TOTAL} en 40 min. Es decir, se alcanzó concentraciones inferiores a 0.1 mg/L de CN_{TOTAL} que es el límite de descarga a un cuerpo de agua dulce según lo establecido en el TULAS.

El proceso INCO modificado con CAG impregnado con Cu^0 precipita los metales (Cu, Cd, Zn, Ag, Ni y Fe) paulatinamente conforme se va dando la oxidación de cianuro WAD, llegando a los límites establecidos por el TULAS.

El costo del tratamiento de efluentes cianurados por oxidación con SO_2 , aire y CAG impregnado con Cu^0 es de 6.70 USD/m³ de efluente detoxificado.

REFERENCIAS

- [1] D. Pesántez., E. de la Torre., and A. Guevara. (2008). Influencia del ión cúprico y del cobre metálico en la oxidación del cianuro libre con aire y carbón activado. *Revista Politécnica*. 1 (1), pp. 1-7. Available: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/4337>
- [2] M. Adams (1994). Removal of cyanide from solution using activated carbon. *Minerals Engineering*, 7 (9), pp. 1165-1177. Available: doi: 10.1016/0892-6875(94)90004-3
- [3] M. Botz (2001). Overview of cyanide treatment methods. *Mining Environment Management*. Mining Journal Ltd., London, UK, pp. 28
- [4] P. Breuer, C. Jeffery. C and R. Meakin. (2011). Fundamental investigations of the SO_2 /air, peroxide and caro's acid cyanide destruction processes. Parker CRC for Integrated Hydrometallurgy Solutions, CSIRO Minerals Down Under National Research Flagship, CSIRO Process Science and Engineering, Australia, pp. 1-13.
- [5] H. Deveci, E.Y. Yazici, I. Alp and T. Uslu. (2006). Removal of cyanide from aqueous solution by plain and metal-impregnated activated carbon', *International Journal of mineral processing*. 1 (79), pp. 198-208. Available: doi:10.1016/j.minpro.2006.03.002
- [6] N. Kuyucak and A. Akcil. (2013). Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering*, 1 (50), pp. 19-20. Available: doi: 10.1016/j.mineng.2013.05.027
- [7] J. Marsden and L. House. "The chemistry of gold extraction, Society for Mining", 2nd ed., vol.1, Metallurgy and Exploration Inc., 2006, pp. 50-80.
- [8] T. Mudder, M. Botz and A. Smith. "Chemistry and treatment of cyanidation wastes", 2nd ed, vol.1, Mining Journal Books Ltd., 2001, pp. 327-333.
- [9] J. Oleson and H. Lin. (2004). Modeling of SO_2 /air cyanide destruction process', SME Annual Meeting, Denver, Colorado, pp. 1-6.
- [10] W. Sacher and A. Acosta. "La minería a gran escala en Ecuador: Análisis y datos estadísticos sobre la minería industrial en el Ecuador", 3rd ed, vol. 1. Transmission Systems for Communications, Western Electric Co., Winston-Salem, NC, 1985, 2012, pp. 44-60.