

## Tratamiento químico y biológico de efluentes mineros cianurados a escala laboratorio

*Pablo Xavier Jumbo Pacheco<sup>1</sup>, Diego Alejandro Nieto Monteros<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Departamento de Química-Ingeniería de Procesos, Universidad Técnica Particular de Loja, San Cayetano alto s/n, Loja, Ecuador, 11-01-608.

<sup>2</sup> Departamento de Química-Ingeniería de Procesos, Universidad Técnica Particular de Loja, San Cayetano alto s/n, Loja, Ecuador, 11-01-608.

Autor para correspondencia: danieto3@utpl.edu.ec

Fecha de recepción: 21 de septiembre de 2014 - Fecha de aceptación: 17 de octubre de 2014

### RESUMEN

El cianuro es el compuesto químico empleado por excelencia para la lixiviación de oro en la industria minera. Sin embargo, es altamente tóxico para los organismos que se desarrollan alrededor de las industrias mineras, y para el medio ambiente. Con el fin de reducir los niveles de cianuro libre en efluentes provenientes de la minería, el trabajo se enfocó en determinar las condiciones óptimas para la degradación de cianuro empleando compuestos químicos y un consorcio microbiano. Los ensayos químicos y biológicos se realizaron por separado, utilizando muestras de efluentes provenientes de la minería a diferentes concentraciones de cianuro (280 y 10 mg/L CN<sup>-</sup>). Para la degradación química se utilizó tres oxidantes diferentes: hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y ácido de caro en diferentes concentraciones, pH (10-11) y tiempos de degradación (4.71 y 20.75 h.). Para los ensayos de biodegradación se empleó un consorcio microbiano en matraces que contenían el efluente cianurado y medio líquido a pH (11), agitación (200 rpm) y temperatura (20±5°C). Se midió la concentración de cianuro libre, pH y la concentración de biomasa. Los resultados del tratamiento químico mostraron que el mejor compuesto oxidante fue el peróxido de hidrógeno (8:1 gH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ gCN<sup>-</sup>) a pH (10), obteniendo un 92.73% remoción de cianuro libre en 45 minutos (280 mg/L CN<sup>-</sup>) y un 91.01% de remoción en 25 minutos (10 mg/L CN<sup>-</sup>). Mientras que en la degradación biológica en matraces la remoción fue del 73.68% (280 mg/L CN<sup>-</sup>) en 384 h y de 78.57% (10 mg/L CN<sup>-</sup>) en 240 h.

Palabras clave: Biodegradación, cianuro libre, consorcio microbiano, peróxido de hidrógeno.

### ABSTRACT

Cyanide is a chemical compound used per excellence for gold leaching in the mining industry. However, it is highly toxic for the environment and its organisms. This work focused on determining the optimum conditions for the degradation of CN<sup>-</sup> using chemical compounds and a microbial consortium. Chemical and biological assays were performed separately using samples of mining effluents at different cyanide concentrations (280 and 10 mg/L CN<sup>-</sup>). For chemical degradation, three different oxidizing compounds were used: sodium hypochlorite, Caro's acid and hydrogen peroxide at different concentrations, pH (10-11), and degradation times (4.71 and 20.75 h.). For the biodegradation assays, a microbial consortium was cultivated in flasks containing the cyanide effluent, liquid medium, pH (11), agitation (200 rpm) and temperature (20±5°C). Free cyanide concentration, pH and the biomass concentration were measured. Chemical treatment results showed that the best oxidizing compound was hydrogen peroxide (8:1 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / g CN<sup>-</sup>) and pH (10), thus obtaining a 92.73% removal of free cyanide in 45 minutes (280 mg/L CN<sup>-</sup>) and 91.01% removal in 25 minutes (10 mg/L CN<sup>-</sup>). While in biodegradation the removal was 73.68% (280 mg/L CN<sup>-</sup>) in 384 h and 78.57% (10 mg/L CN<sup>-</sup>) in 240 h.

Keywords: Biodegradation, free cyanide, hydrogen peroxide, microbial consortium.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el Ecuador por muchos años la minería artesanal y a mayor escala no ha sido controlada en temas ambientales y de salud. Durante el proceso de extracción de minerales, se utilizan grandes cantidades de reactivos, los cuales resultan ser muy tóxicos para el medio ambiente y los organismos que habitan en éste. Entre los más empleados constan el mercurio y el cianuro, los mismos que son desechados sin ningún control hacia ríos, quebradas, suelos, etc. Causado un sin número de daños ambientales durante y después de las operaciones mineras (Sancher & Acosta, 2012).

Durante el proceso de lixiviación de oro se emplean grandes cantidades de cianuro (1 kg de NaCN por cada tonelada de mineral). El cianuro y sus distintas formas son tóxicos y su toxicidad está relacionada con su especiación fisicoquímica. El cianuro libre (CN<sup>-</sup>) es la forma más perjudicial debido a su alto potencial de inhibición metabólica, lo cual lo hace un compuesto altamente tóxico tanto para el ser humano como para el medio ambiente (Guerrero, 2005; Oudjehani *et al.*, 2012).

Para descontaminar efluentes cianurados actualmente la industria minera emplea tres métodos: atenuación natural, degradación química y biorremediación (e. g. utilizando microorganismos los cuales tienen la habilidad de resistir y crecer en cianuro tomándolo como fuente de carbono y nitrógeno) (Akcil *et al.*, 2003; Kunz *et al.*, 1998; Oudjehani *et al.*, 2012). La biorremediación de efluentes provenientes de procesos de cianuración provee una alternativa económica y efectiva, ya que reduce el uso de compuestos químicos y es una tecnología amigable con el medio ambiente (Fernández, 2007).

Estudios de biorremediación de efluentes mineros cianurados utilizando consorcios microbianos es muy limitada, debido a aquello el objetivo de este estudio fue determinar las condiciones óptimas para la degradación de cianuro libre presente en efluentes mineros, a través de métodos: químico y biológico.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Muestreo

El tratamiento químico y biológico se lo realizó utilizando efluentes mineros cianurados procedentes del Recinto La López - Camilo Ponce Enríquez - Azuay - Ecuador (UTM: 17'642505 E y 9'658117 N). Se tomó muestras representativas compuestas de dos puntos distintos del proceso de cianuración. El primero fue de la piscina de almacenamiento proveniente de los tanques de cianuración la cual contenía una concentración de CN<sup>-</sup> de 280 mg/L. El segundo fue tomado de la piscina de sedimentación, posterior al tratamiento con el proceso SO<sub>2</sub>-Aire (INCO), el cual contenía una concentración de 10 mg/L de CN<sup>-</sup>. El análisis químico de las muestras se realizó por absorción atómica en el Laboratorio de Análisis instrumental de la Universidad Técnica Particular de Loja (Tabla 1).

**Tabla 1.** Análisis químico de muestras de efluentes cianurados.

Determinación	Muestra de 10 mg/L CN <sup>-</sup>	Muestra de 280 mg/L CN <sup>-</sup>
Arsénico	0,045	0,146
Bario	< 0,001	< 0,001
Cadmio	< 0,001	0,014
Calcio	85,000	43,000
Cobre	4,050	42,500
Hierro	< 0,001	11,300
Magnesio	8,600	6,650
Manganeso	0,017	0,001
Mercurio	< 0,001	0,000
Oro	0,474	0,517
Plata	0,274	0,379

Plomo	0,231	0,450
Potasio	5,050	4,400
Sodio	238,050	303,000
Zinc	< 0,001	0,280

## 2.2. *Microorganismos*

Se utilizó un consorcio microbiano con capacidad degradadora de  $\text{CN}^-$  obtenido en el estudio de Aguirre (2012). El consorcio microbiano fue acondicionado en matraces de 250 mL utilizando medio de enriquecimiento líquido con una concentración de 50 mg/L  $\text{CN}^-$ , la concentración de  $\text{CN}^-$  fue incrementándose hasta alcanzar 300 mg/L  $\text{CN}^-$ .

## 2.3. *Tratamiento químico*

Los ensayos de degradación química de  $\text{CN}^-$  se realizaron en un equipo de jarras colocando 500 mL del efluente minero (280 o 10 mg/L de  $\text{CN}^-$ ) en un vaso de precipitación de 1000 mL, se reguló el pH a 10 u 11, con hidróxido de sodio (3 N), se trabajó a una temperatura de  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  y agitación de 200 rpm. Los ensayos se realizaron a dos diferentes tiempos de degradación: 4.78 y 20.75 h., para cada compuesto oxidante, los mismo que se añadieron en las siguientes relaciones: peróxido de hidrógeno (8:1, 2:1  $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{gCN}^-$ ); hipoclorito de sodio (17:1, 7:1  $\text{gNaClO}/\text{gCN}^-$ ) y ácido de caro (3:1, 1:1 relación molar  $\text{H}_2\text{SO}_5/\text{CN}^-$ ). Para determinar el compuesto químico ideal y sus parámetros óptimos se realizó un diseño factorial  $2^4$  para cada compuesto oxidante. Cada experimento fue realizado por duplicado.

## 2.4. *Tratamiento biológico*

En matraces de 250 mL se añadió 75 mL de efluente, 15 mL de medio líquido y 10 mL de inóculo. Se mantuvo constante el pH (11), agitación (200 rpm) y temperatura ( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Cada efluente fue tratado hasta que las concentraciones de cianuro disminuyan completamente o se mantengan constantes. Se realizaron ensayos por duplicado.

## 2.5. *Determinaciones analíticas*

Las determinaciones analíticas para el tratamiento químico se realizaron cada 0.5 h. para los ensayos con tiempo de degradación de 4.71 h., mientras que para los ensayos 20.75 h. se realizó las mediciones cada 1 h. Para el tratamiento biológico se tomaron muestras cada 24 h.

Las muestras de efluente minero fueron recolectas para determinar:

- *Concentración de cianuro libre (CN<sup>-</sup>):* se realizó por el método volumetría utilizando nitrato de plata, y por el método de potenciometría utilizando un electrodo de ion selectivo de  $\text{CN}^-$  (Thermo Scientific Orion 9606 BNWP).
- *pH y potencial redox (Eh):* Se empleó un pH metro marca Hanna HI 8314. Tanto para los ensayos de degradación química como para los de degradación biológica se realizaron las mediciones directamente en los vasos de precipitación (500 mL) y en los matraces (250 mL), respectivamente.
- *Biomasa:* se realizó mediante espectrofotometría (Termoscientific Helios Épsilon) a una longitud de onda de 540 nm. Tomando 3 mL de muestra y se empleó el medio líquido como blanco.

## 2.6. *Análisis de resultados*

Se empleó el software Minitab 16.1.0 y Microsoft Excel 2010.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Tratamiento químico

Se realizó un análisis estadístico ANOVA, el cual estableció que el  $H_2O_2$  es el compuesto oxidante con el cual se alcanza una mayor remoción de  $CN^-$  y sus parámetros óptimos son:  $[CN^-]$  de 280 mg/L; relación 8:1  $gH_2O_2/gCN^-$  pH 10 y tiempo de 4.71 h.

En la cinética de degradación para la remoción de  $CN^-$  con  $H_2O_2$  (Fig. 1) podemos apreciar que en el ensayo 4 se alcanza la remoción máxima de  $CN^-$  en aproximadamente 45 min, esto se debe a que la relación entre  $gH_2O_2/gCN^-$  (8:1) utilizado se encuentra en exceso, además el efluente posee cobre soluble en una concentración de 42.5 mg/L.

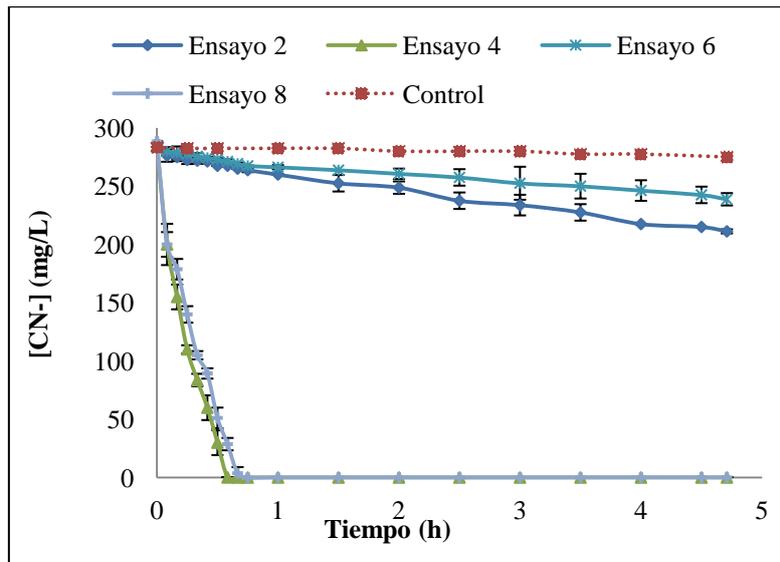


Figura 1. Cinéticas de degradación química de  $CN^-$  con  $H_2O_2$  en 4.71 h. Muestra 280 mg/L  $CN^-$ .

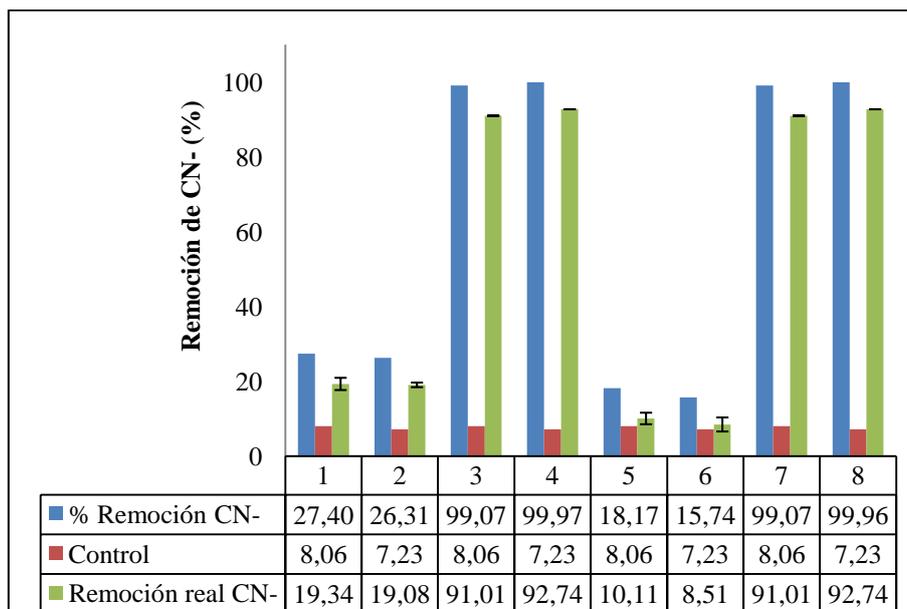


Figura 2. Porcentaje de remoción química de  $CN^-$  empleando  $H_2O_2$  durante 4.71 h.

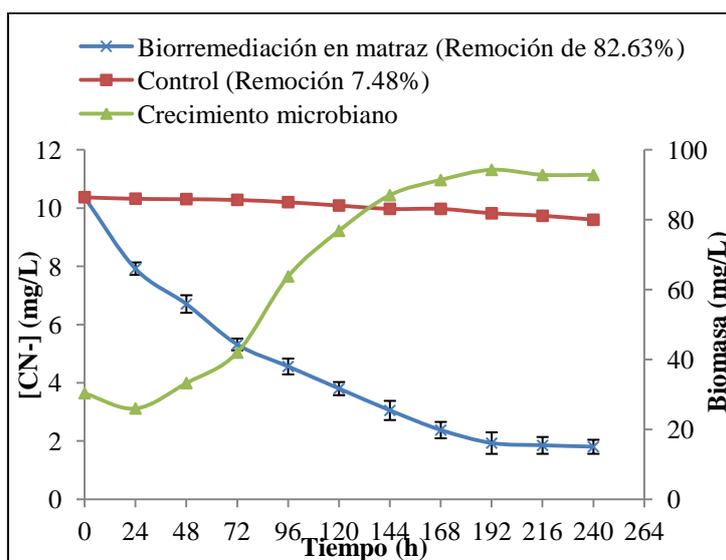
En la Fig. 2 se muestra el % de remoción de  $\text{CN}^-$ , donde se alcanzó una remoción real de 92.74% con  $\text{H}_2\text{O}_2$  mientras que utilizando  $\text{NaClO}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_5$  las remociones fueron de 46.09% y 51.45%, respectivamente.

En general los resultados obtenidos al utilizar  $\text{H}_2\text{O}_2$  son satisfactorios en comparación con estudios realizados, en condiciones similares de  $[\text{CN}^-]_0$ , pH y temperatura, lo cual permite deducir que los parámetros determinados por el análisis estadístico son adecuados y favorecen a la remoción de  $\text{CN}^-$ , no obstante la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado en el estudio de Yeddou *et al.* (2010) nos permite observar que la relación  $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{gCN}^-$  (8:1) utilizada en esta investigación se encuentra en exceso.

Estudios realizados por Yeddou *et al.* (2010) y Lee (2005) concluyen que las relación de 3:1 (Yeddou *et al.* 2010) y 2:1 (Fajardo *et al.* 2010), son la ideales para alcanzar una alta remoción de  $\text{CN}^-$ . El tratamiento químico con  $\text{H}_2\text{O}_2$  es efectivo especialmente en efluentes cianurados que contienen iones de cobre en solución por encima de 20 mg/L, por lo cual, se deduce que los iones de Cu presentes favorecieron a la remoción de  $\text{CN}^-$ , ya que estos actúan como catalizadores aumentando la velocidad de la reacción (Lee 2005; Yeddou *et al.* 2010).

### 3.2. Tratamiento biológico

Las Figs. 3 y 4 muestran el porcentaje de remoción de  $\text{CN}^-$  para el tratamiento biológico en matraces. Se obtuvo un 73.68% de remoción real en la muestra de 280 mg/L  $\text{CN}^-$  en un tiempo de 384 h (16 días), mientras que en la muestra de 10 mg/L  $\text{CN}^-$  la remoción real fue de 78.57% en un tiempo de 240 h (10 días).

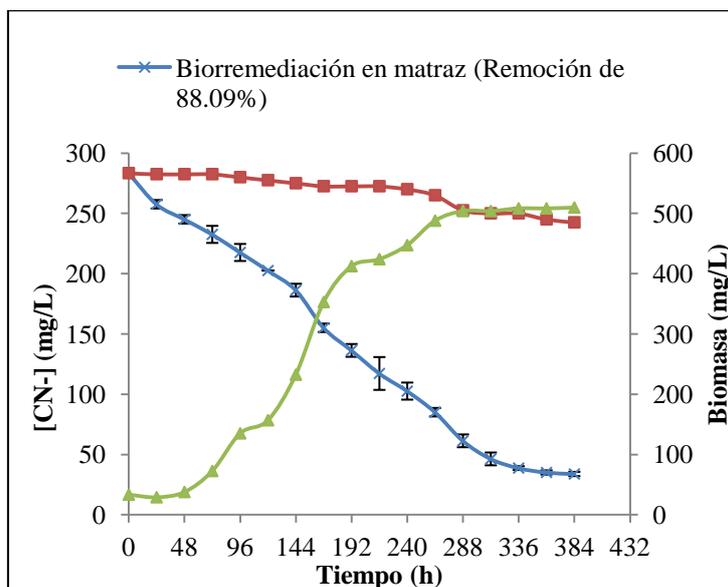


**Figura 3.** Cinética de degradación biológica de cianuro libre en matraces de 250 mL, con muestras de 10 mg/L  $\text{CN}^-$ . (Los ensayos se realizaron por duplicado).

Según Huertas *et al.* (2010) la degradación de cianuro se ve afectada por el pH, el cual debe ser estrictamente controlado entre 9.5 y 10. En la presente investigación se mantuvo un pH = 11, sin embargo durante la realización de los ensayos se observó una variación de pH entre 9.5 y 11, el cual está dentro del rango sugerido por Huertas (2010), evitando así la formación de HCN.

Los estudios de biodegradación de cianuro a pH alcalino son escasos, pero se han logrado aislar microorganismos provenientes de residuos alcalinos y de suelos contaminados con cianuro, entre ellos se encuentran hongos como: *Fusarium solani* IHEM 8026 (pH 9.2 - 10.7); *Fusarium oxysporum* (pH 6.0 - 11); *Trametes Versicolor* ATCC 200801, *Phanerochaete chrysosporium* ME 496 y *Pleurotus sajor-caju* (pH 10.5). Además de bacterias como: *Pseudomonas putida* (pH 9.2 - 11.4); *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (pH 9.5 - 10.5). Tanto hongos como bacterias han mostrado un buen potencial para la biodegradación de cianuro en condiciones alcalinas (Gupta *et al.* 2010). Por lo cual se puede asumir

que el consorcio microbiano empleado en esta investigación puede estar conformado tanto por hongos como bacterias.



**Figura 4.** Cinética de degradación biológica de cianuro libre en matraces de 250 mL, con muestras de 280 mg/L CN<sup>-</sup>. (Los ensayos se realizaron por duplicado).

#### 4. CONCLUSIONES

- El peróxido de hidrógeno es el compuesto oxidante con el cual se alcanzó una mayor remoción de CN<sup>-</sup> 91.01% y 92.74%, para efluentes que contenían 280 y 10 mg/L CN<sup>-</sup>, respectivamente.
- Para un tratamiento químico, las condiciones óptimas de remoción de cianuro fueron 0.987 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 10 y tiempo menor a 4.71h.
- La remoción de cianuro libre por el método biológico (biorremediación) alcanzó el 73.68% en la muestra de 280 mg/L CN<sup>-</sup> en 384 h (16 días); mientras que para la muestra de 10 mg/L CN<sup>-</sup> fue de 78.57% en 240 h (9 días).

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Técnica Particular de Loja por los fondos destinados a partir de la “V Convocatoria Anual de Proyectos 2014” y a la empresa ORENAS S.A.

#### REFERENCIAS

- Aguirre, A., 2012. *Tratamiento biológico de efluentes mineros procedentes de procesos de cianuración mediante un Contactor Biológico Rotatorio a escala laboratorio*. Informe interno, Universidad Técnica Particular de Loja, Departamento de Química, Loja.
- Akcil, A., A. Karahan, H. Ciftci, O. Sagdic, 2003. Biological treatment of cyanide by natural isolated. *Minerals Engineering*, 16, 643-649.

- Fajardo, J., D. Burbano, E. Burbano, N. Apraez, M. Moreano, 2010. Estudio de métodos químicos de remoción de cianuro presente en residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro de veta en el Departamento de Nariño. *Luna Azul*, 31, 8-16.
- Fernández, B., 2007. *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina*. Tesis doctoral, Oviedo, España.
- Guerrero, J., 2005. Cianuro: Toxicidad y destrucción biológica. *El Ingeniero de minas*, 10, 22-25.
- Gupta, N., C. Balomajumder, V. Agarwal, 2010. Enzymatic mechanism and biochemistry for cyanide degradation: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1), 1-13.
- Huertas, M., L. Sáez, M. Roldán, V. Luque-Almagro, M. Martínez-Luque, R. Blasco, I. García-García, 2010. Alkaline cyanide degradation by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344 in a batch reactor. Influence of pH. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 72-78.
- Kunz, D., J. Chen, G. Pan, 1998. Accumulation of  $\alpha$ -Keto acids as essential components in cyanide assimilation by *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 117. *Applied and Environmental Microbiology*, 64, 4452-4459.
- Lee, K., 2005. *Cyanide regeneration from thiocyanate with the use of anion exchange resins*. Doctoral dissertation, The University of New South Wales, UK.
- Oudjehani, K., G. Zagury, L. Deschenes, 2002. Natural attenuation potential of cyanide via microbial activity in mine tailings. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58(3), 409-415.
- Sancher, W., A. Acosta, 2012. *La minería a gran escala en Ecuador*. Michelle Báez (1ª ed.), Quito: Abya-Yala, 13-38.
- Yeddou, A., B. Nadjemi, F. Halet, A. Ould-Dris, R. Capart, 2010. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones. *Miner. Eng.*, 23(1), 32-39.