

## Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en efluentes provenientes de la minería de oro

Acevedo Afanador Laura María<sup>1</sup>, Pedraza Avella Julio Andrés<sup>1</sup>, Ramírez Cortina Clementina Rita<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Industrial de Santander Facultad de Ciencias Químicas, Cra 27 Calle 9 Ciudad Universitaria, Bucaramanga, Santander, Colombia.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de CBI, Departamento de Energía. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco México, D.F. CP 02200.

lacevedo35@hotmail.com

Fecha de aceptación: 29 de julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

### RESUMEN

El uso de cianuro es muy frecuente en la extracción de oro, gran parte del cianuro es arrojado al medio ambiente, contaminando suelos y ríos y generando un gran impacto medioambiental con enorme riesgo para la salud humana, puesto que puede ser absorbido por animales y llegar en la cadena alimenticia a los humanos. El principal objetivo de esta investigación fue poder establecer las mejores condiciones de reacción para disminuir las concentraciones de cianuro mediante una oxidación química con peróxido de hidrógeno en presencia de sulfato de cobre. El tiempo de reacción fue de 210 minutos, tomando muestras cada 30 minutos para analizar el cianuro. Las relaciones estequiométricas del cianuro y el peróxido de hidrógeno ( $CN^- / H_2O_2$ ) fueron de 1:1, 1:2 y 1:3.5. Se usó sulfato de cobre como catalizador de la reacción de oxidación del cianuro. La oxidación del cianuro libre en soluciones acuosas sintéticas fue de 98 por ciento.

**Palabras clave:** cianuro, oxidación de cianuro, peróxido de hidrógeno, oxidación catalítica.

### ABSTRACT

The use of cyanide is very common in gold mining world wide, as readily bind to metal form amalgams and allow the extraction of the ores. Much of the cyanide is released to the environment, contaminating land and rivers and creating a large environmental impact with enormous risk to human health, since they can be absorbed by animals and getting into the food chain to humans. The main objective of this research was to establish the best reaction conditions to reduce cyanide concentrations by chemical oxidation with hydrogen peroxide in the presence of copper sulfate. Reaction time was 210 min. Stoichiometric ratios between hydrogen peroxide and cyanide ( $CN^- / H_2O_2$ ) were 1:1, 1:2 y 1:3.5. Copper sulfate was used as catalyst in the oxidation reaction of cyanide. Monitoring the concentrations of cyanide, eliminating profile of cyanide in the aqueous phase was obtained, 98 percent oxidation of free cyanide in synthetic aqueous solutions was obtained.

**Key words:** cyanide, oxidation of cyanide, hydrogen peroxide, catalytic oxidation.

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de recuperación de metales preciosos requieren el uso de sustancias capaces de separar el metal de interés de la roca matriz. Convencionalmente en la minería artesanal se utilizan cianuro y mercurio para separarlos de las menas por medio de un proceso disolución y amalgamación. La técnica de cianuración en los procesos de metalurgia extractiva es uno de los más económicos y utilizados a nivel mundial (Aplan 1995, Wentz 1995). Sin embargo, los subproductos de la cianuración y precipitación de oro generan soluciones acuosas con alto contenido de cianuro libre y mercurio, así como complejos de cianuro que pueden ser muy tóxicos y contaminan tanto el aire como las fuentes hídricas.

El cianuro se enlaza fuertemente con muchos metales, especialmente con los de transición; de allí deriva su gran utilidad en los procesos de minería y la obtención de recubrimientos metálicos.

El principal efecto nocivo y letal de las diversas variedades de cianuro es impedir que el oxígeno portado por los glóbulos rojos llegue a las células del organismo, impidiendo así el proceso de la respiración celular. Dada su afinidad por el hierro oxidado ( $\text{Fe}^{3+}$ ) presente en la cadena respiratoria de la célula (citocromooxidasa), se une a este elemento bloqueando dicha cadena, y bloquea la cadena transportadora de electrones, sistema central del proceso de respiración celular. Como consecuencia, causa una baja en el oxígeno intracelular, impidiendo la homeostasis de las células. Con la disminución en la utilización de  $\text{O}_2$  se forma una hipoxia citotóxica, generalmente letal. El desacoplado, inhibe a la ATPasa catalizadora de la energía en forma de ATP en favor de la proteína desacopladora, por lo que se bloquea la ATPasa. De esta forma el cianuro, provoca una parálisis respiratoria, convulsiones y midriasis (CAEM, 2012). En el caso de los compuestos orgánicos de cianuro, como los nitrilos, pueden ocasionar encefalopatías graves atravesando la barrera hematoencefálica (Aschner y Aschner, 1990).

Las sales monovalentes de cianuro de sodio son muy solubles en agua y el cianuro resultante puede formar HCN o reaccionar con los metales presentes bien sea en el agua o en los minerales de los suelos, formando cianuros simples o complejos de acuerdo a la concentración de los metales. Los complejos también son solubles en agua y de esta forma se pueden "movilizar" metales tóxicos (Cd, Cr, Pb, Hg, As) produciendo un nuevo efecto negativo para los seres vivos. El cianuro es una especie muy estable y no se descompone rápidamente por sí solo ni en el medio ambiente. Por ser un importante contaminante del agua este debe ser eliminado en lugar de ser vertido en sistemas hidrosféricos (Colin, 2001).

En esta investigación se aplicó un proceso para la oxidación del cianuro contenido en soluciones sintéticas y se realizó un ensayo en soluciones reales provenientes de los efluentes de la minera de Vetas y California de Santander, Colombia. Para este proceso se utilizó el peróxido de hidrógeno como oxidante en combinación sulfato de cobre como catalizador.

## METODOLOGÍA

La parte experimental comprendió: la oxidación de iones de cianuro libre ( $\text{CN}^-$ ) con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sólo, oxidación en presencia de iones cobre II ( $\text{Cu}^{2+}$ ) como catalizador; en soluciones sintéticas y efluentes residuales de una minera de manera comparativa.

### ***Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en soluciones sintéticas.***

El estudio de la oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno se realizó sobre soluciones de cianuro de sodio (NaCN) preparadas con reactivo a 98% w/w. La oxidación se realizó con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% w/v. Se usaron relaciones molares de ( $\text{CN}^- / \text{H}_2\text{O}_2$ ) de 1:1, 1:2 y 1:3.5.

Teniendo en cuenta el volumen final de la solución y la relación molar  $\text{CN}^- / \text{H}_2\text{O}_2$ , se calculó la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para agregar a las soluciones.

Durante el proceso de oxidación de soluciones de cianuro con  $H_2O_2$  se tomaron muestras cada 30 minutos, para el análisis de la concentración de cianuro libre y determinar su oxidación. El tiempo total de la oxidación del cianuro fue de 210 minutos. La determinación del cianuro libre se hizo con el método potenciométrico 4500CI-D del Standar Methods (Clesceri L.S. *et al.*, 1988). Con los resultados de los análisis de concentración de cianuro se construyeron gráficas de porcentaje de oxidación del cianuro respecto al tiempo de oxidación.

### ***Oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno y catalizador ( $Cu^{2+}$ ) en soluciones sintéticas***

En esta oxidación se mantuvieron constantes las concentraciones de cianuro y de peróxido de hidrógeno, variando las concentraciones de iones de cobre, 20, 50 y 100 mg/L como  $Cu^{2+}$ .

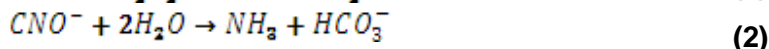
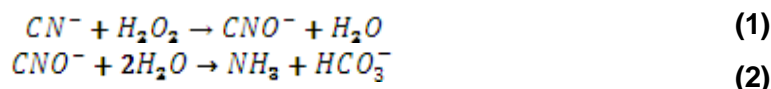
Se prepararon soluciones de 520 mg/L de  $CN^-$  y se analizó la concentración de cianuro inicial en alícuotas de 5 mL de la solución. Se agregó el catalizador (sulfato de cobre) a las diferentes concentraciones y se cuantificó indirectamente la concentración de cianuro acomplejado inicial, utilizando 5 mL de las soluciones. Teniendo en cuenta el volumen final de la solución y la relación molar  $CN^-/H_2O_2$ , se calculó la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para agregar a las soluciones.

Se determinó la cantidad de cianuro libre en solución al transcurrir intervalos de tiempo de 30 minutos y con estos resultados se construyeron las gráficas de porcentaje de oxidación de cianuro a través del tiempo.

Se confrontaron los datos obtenidos en las tres relaciones molares  $CN^-/H_2O_2$  y los obtenidos en las variaciones en la concentración de catalizador para determinar las mejores condiciones para la reacción de oxidación.

### ***Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en agua residual de una minería.***

Las pruebas que se realizaron con el agua residual de una minería fueron utilizando las condiciones y relaciones de  $CN^-/H_2O_2$  que resultaron ser las mejores en los experimentos con las soluciones sintéticas.



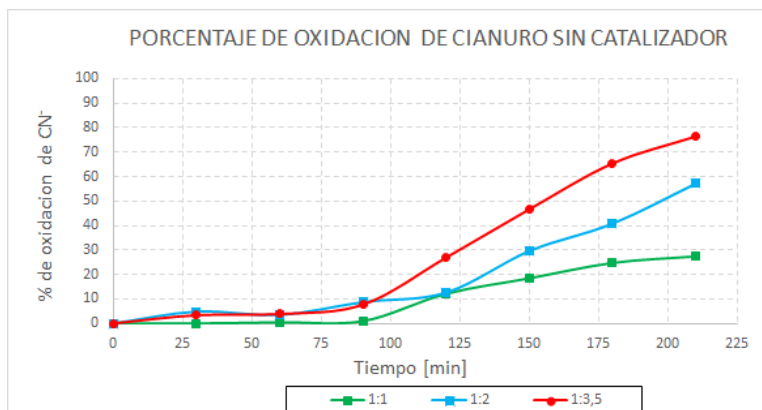
## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### ***Oxidación de cianuro libre utilizando peróxido de hidrógeno***

Las reacciones de oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizador están representadas por las ecuaciones 1 y 2:

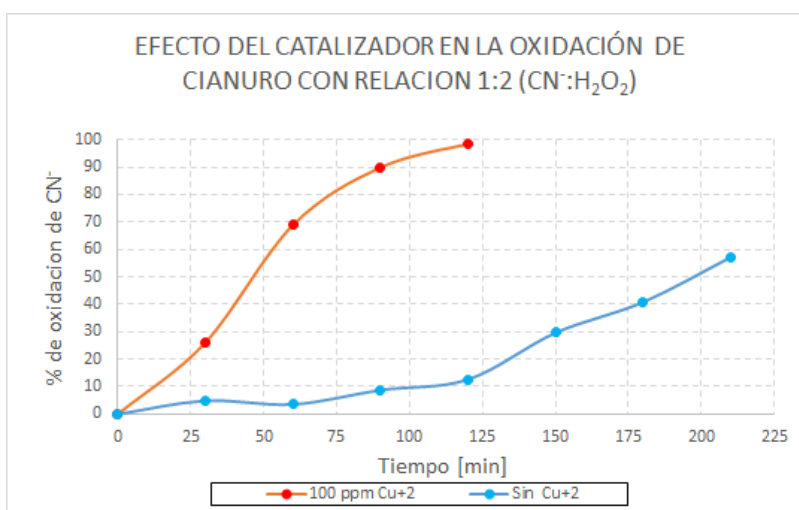
El cianuro es oxidado a cianato por el peróxido de hidrógeno en medio básico y posteriormente es convertido en amoníaco.

Se calcularon los porcentajes de oxidación de cianuro para cada una de las relaciones molares. Figuras 1 y 2.



**Figura 1:** Porcentaje de la Oxidación de Cianuro sin catalizador

En la figura 1 se puede notar, que la relación 1:3.5 presenta los mejores resultados, seguida de la relación 1:2 y la 1:1. Por lo tanto a medida que disminuye la cantidad de peróxido, el porcentaje de oxidación es menor. La reacción inicialmente es lenta, con una pendiente pequeña en cada una de las curvas. Cuando se alcanzan los 90 minutos, las curvas cambian de pendiente y comienza la oxidación del cianuro a mayor velocidad. La oxidación de cianuro alcanza un máximo de 75% con la relación 1:3.5 luego de 210 minutos. En este punto es cuando el burbujeo se vuelve más intenso debido a la descomposición del peróxido en oxígeno y agua.



**Figura 2.** Porcentaje de la oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno y catalizador.

En la figura 2 se puede observar la diferencia entre las dos curvas de la relación molar  $\text{CN}^-/\text{H}_2\text{O}_2$  1:2 con y sin catalizador. La oxidación de cianuro sin catalizador de cobre arrojó un rendimiento de 57.1%, en un tiempo de reacción de 210 minutos. Adicionalmente se observa que el desprendimiento de oxígeno durante la reacción es menor y no hay cambio de coloración en la solución. Comparando los resultados para la misma relación molar pero con 100 ppm de catalizador de cobre, el rendimiento fue superior y alcanzó el 98.45% a un tiempo de reacción de 90 minutos.

Las curvas de la Figura 2 permiten inferir que la reacción requiere del catalizador de cobre y que este debe ser utilizado a 100 ppm. Es posible que un mayor contenido de cobre acelere aún más la reacción, sin embargo se decidió no aumentar el catalizador debido a la gran intensidad del burbujeo durante el proceso, que no permite tomar de manera precisa el volumen para la cuantificación del cianuro.

### Efecto de la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno con catalizador

En las figuras 3, 4 y 5 se encuentran los porcentajes de oxidación de cianuro libre con respecto al tiempo, para diferentes cantidades de cobre: 20, 50 y 100 mg/L respectivamente. Con los resultados se determinó que la mejor opción con respecto a la relación CN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 1:2, la cual excede 2 veces la relación estequiométrica de peróxido de hidrógeno. En esta relación el tiempo de reacción es más rápido (50 min), con una reducción de cianuro libre de 98,5%. Además, con esta relación el proceso experimental es más fácil de manejar, comparado con el de la relación de CN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:3.5. Con este exceso de peróxido la reacción puede llegar a necesitar menor tiempo, sin embargo el manejo de la muestra se dificulta al momento de la cuantificación de cianuro debido a la efervescencia intensa. Otro aspecto, es que al utilizar esta relación, el consumo de reactivos químicos se incrementa sin obtener una gran diferencia en los rendimientos obtenidos respecto a las otras dos relaciones.

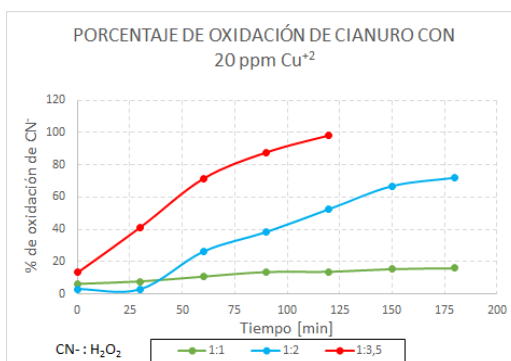


Figura 3. Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 20 ppm de

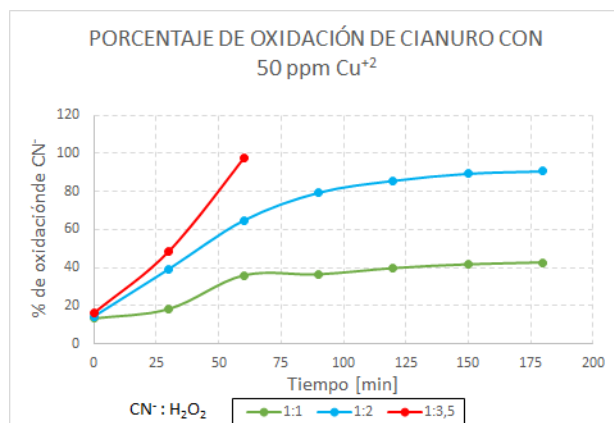
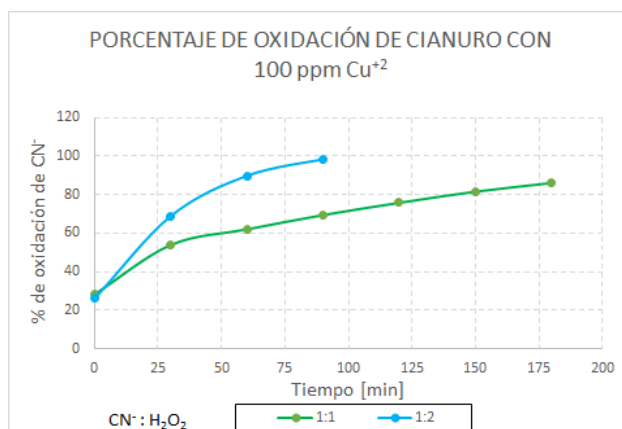
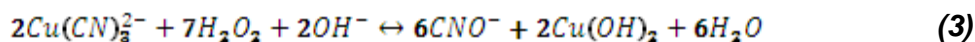


Figura 4. Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 ppm de Cu<sup>2+</sup>



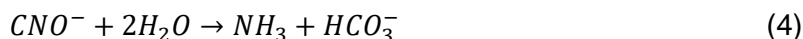
**Figura 5.** Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 100 ppm de Cu<sup>2+</sup>.

En las pruebas realizadas se observó que al agregar el peróxido de hidrógeno, lentamente se forma una sustancia de color pardo en el fondo del recipiente. La solución de cianuro de sodio en medio básico es incolora y al agregar el catalizador comienza la formación del complejo entre el cianuro y el cobre. Sin embargo al adicionar el agente oxidante, éste reacciona con el complejo oxidándolo a cianato y el Cu<sup>1+</sup> cambia su estado de oxidación a Cu<sup>2+</sup> que queda en solución, según la reacción (3).



Paralelamente se puede notar la formación de óxido de cobre (I) en el fondo del recipiente, debido a la reducción del cobre (II). Asimismo, se presenta un burbujeo intenso que corresponde al oxígeno que resulta de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Cerca de 30 minutos después, la sustancia color pardo desaparece y la solución comienza a tomar una tonalidad verde claro y finalmente toma un color azul que se debe a la oxidación del cobre (I) a cobre (II) por el peróxido de hidrógeno. El cambio de tonalidad no es brusco y cambia lentamente a verde debido a la formación de hidróxido de cobre y luego a celeste cuando el Cu(I) se ha oxidado totalmente a Cu(II). Aunque el hidróxido de cobre es insoluble en agua, forma una estructura coloidal que es la responsable del color azul.

Finalmente los iones de cianato en medio acuoso forman amoníaco y carbonatos y de esta manera el cianuro es eliminado de la solución, reacción (4).



La formación de burbujas en el fondo del recipiente se incrementa sustancialmente con la cantidad de peróxido agregado. Este burbujeo se puede atribuir al exceso de agente oxidante, que se convierte en oxígeno y agua.

Según lo anterior y teniendo en cuenta que el oxígeno en solución es el que reacciona con el cianuro libre para oxidarlo (Logsdon *et al.* 2001), fue preciso evitar la agitación de la solución, ya que acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno y la generación de oxígeno (Fernández P., 2007). Lo anterior explica por qué la relación estequiométrica CN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1 no presenta la efectividad esperada.

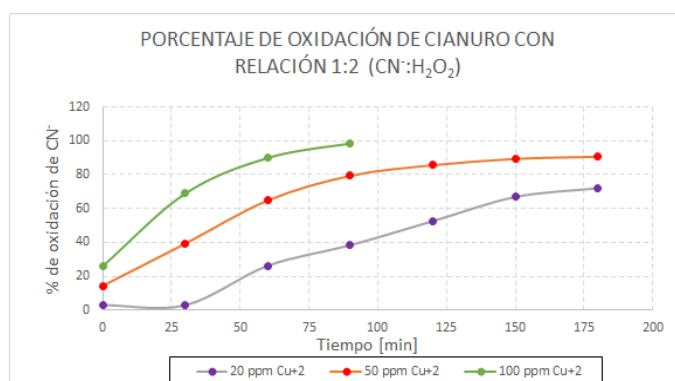
Cuando el peróxido ingresa a la fase acuosa dos efectos suceden simultáneamente: la oxidación del cianuro y la descomposición del peróxido de hidrógeno. La descomposición del peróxido de hidrógeno provoca la pérdida de oxígeno en la solución y por lo tanto no es suficiente para reaccionar con todo el cianuro presente. Por esta razón la relación 2:1 donde el peróxido se encuentra en exceso, es más efectiva, con un rendimiento del 98.45 %, y un menor tiempo de reacción.

### Efecto de la concentración del catalizador de cobre

En la Figura 5 no hay datos al final de la oxidación reportados de la relación  $CN^-/H_2O_2$  de 1:3.5, esto se debió a que al realizar la prueba se presentó una efervescencia fuerte por lo cual se hizo imposible la toma precisa de las alícuotas para la correspondiente cuantificación de cianuro libre. Para corroborar la efectividad de los iones de cobre como catalizador se elaboró la gráfica de porcentaje de oxidación de cianuro manteniendo constante la relación  $CN^-/H_2O_2$  y tomando como parámetro la concentración del catalizador de cobre. Se utilizó la proporción de mejores resultados en la primera etapa de la fase experimental ( $CN^-/H_2O_2$  1:2).

Asimismo es posible observar en la Figura 6 la efectividad de las diferentes concentraciones de cobre usadas en las pruebas de oxidación. Esta prueba fue realizada con la relación 1:2 de  $CN^-/H_2O_2$ , que fue la relación que presentó los mejores resultados de oxidación de cianuro libre. Con esta relación se presentó el mejor porcentaje de oxidación de cianuro libre; además, la concentración de 100 ppm de  $Cu^{2+}$  como catalizador, mejoró la oxidación de cianuro libre y disminuyó el tiempo de reacción.

Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de catalizador, el tiempo de reacción disminuye; por lo tanto, la mejor concentración de catalizador de cobre para esta relación molar es la de 100 ppm, con la cual se logra una elevada oxidación de cianuro libre en menor tiempo.



**Figura 6.** Oxidación de Cianuro para diferentes concentraciones del catalizador de cobre

### Resultados de la oxidación de cianuro libre utilizando peróxido de hidrogeno en agua residual de la minera

Después de las pruebas realizadas con soluciones sintéticas se obtuvo que la mejor relación  $CN^-/H_2O_2$  fue 1:2. Esta se utilizó sobre una muestra de agua residual de la mina conteniendo: cianuro 3390.48 mg/L, cobre 308.29 mg/L y hierro 222.00 mg/L, analizados por absorción atómica.

Cuando se le agregó el peróxido de hidrógeno, la solución presentó un burbujeo intenso y se tornó de un color blanco por la formación de hidróxidos de hierro. Posteriormente se tornó una coloración verde por la formación de hidróxidos de cobre.

La concentración de cianuro en los efluentes luego de agregar el peróxido de hidrógeno fue inferior al límite de detección del equipo, ya que no fue posible cuantificarla por el método utilizado. Es decir que se logró una remoción de cianuros del 100 %. Finalmente se filtró la solución luego del proceso de reacción y se obtuvo un residuo sólido.

## CONCLUSIONES

El peróxido de hidrógeno demostró ser una buena opción para la oxidación del cianuro libre en soluciones acuosas en relación 1:2 de  $CN^-/H_2O_2$ . Esta relación permite una oxidación de cianuro cercana al 100% en un tiempo de 90 minutos.

El uso de cobre como catalizador de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el cianuro, demostró tener una influencia significativa que representa un incremento en la eficiencia de la reacción cercana al 50%. La mejor concentración del catalizador fue de 100 ppm, y fue la mayor utilizada.

En las muestras reales, el uso del peróxido de hidrógeno con cobre como catalizador permitió la oxidación total del cianuro presente en el agua residual, lo que demuestra la viabilidad de la aplicación de las concentraciones establecidas en el estudio con soluciones sintéticas.

## REFERENCIAS

- Aschner, M., Aschner, J. (1990). Mechanisms of blood – brain barrier transport. *Mercury Neurotoxicity. Biobehav*, 14, 169.
- Aplan, E. F. (1995). A modest proposal for improving recovery from gold & silver heap-leaching operations. *Engineering & Mining Journal* 6:52-53.
- Logsdon, M., Hagelstein K., Mudder T. (2001). The management of cyanide in gold extracción. *The International Council on Metals and the Environment*. Ottawa, Ontario. Canadá). p. 1 – 2.
- Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. (1988). Method 4500Cl-B, p.4-67. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. APHA-American public Health Association/AWWA-American Water-Works Association/WEF-Water Environment Federation, Washington, US.
- Colin Baird (2001). *Química ambiental*. Editorial Reverté S.A. Barcelona, P 502.
- Wentz, C. A. (1995). *Hazarous waste management*. Mc Graw-Hill International Editions. Singapore.
- Fernández P. (2007). *Desarrollo de un Nuevo Método para la Eliminación de Cianuro de Aguas Residuales de Mina*. Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo. España.
- CAEM, Cámara Argentina de Empresarios Mineros. *Ciclo del Cianuro y Procesos*. Consideraciones generales del cianuro. En línea Octubre de 2004.