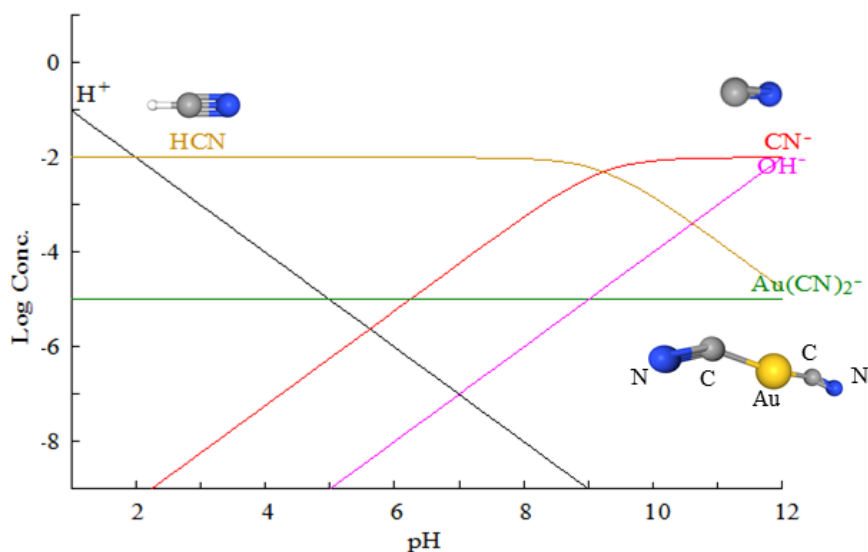


## Tratamiento de aguas residuales de cianuración. Un enfoque termodinámico

Cyanidation wastewater treatment. A thermodynamic approach



Fuente: propia, usando el software HSC 6.0 (Roine, 2006)

Blanca Margarita Amaro Medina<sup>a</sup>, Marleth Roxana Garza Román<sup>a</sup>, Antonia Martínez

Luévanos<sup>a</sup>, Ma. de Jesús Soria Aguilar<sup>b</sup>, Francisco Raúl Carrillo Pedroza<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Ing. J. Cárdenas

Valdez S/N, Col. República, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>b</sup> Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Metalurgia, Carr. 57, km 5, C. P. 25710,

Monclova, Coahuila, México.

Correspondencia para autor: Francisco Raúl Carrillo Pedroza

Universidad Autónoma de Coahuila

Correo electrónico: [raul.carrillo@uadec.edu.mx](mailto:raul.carrillo@uadec.edu.mx)

## Resumen

La cianuración sigue siendo el proceso más utilizado para la extracción de oro, por su bajo costo y su ya muy desarrollado conocimiento tecnológico. Sin embargo, su principal desventaja sigue siendo la alta toxicidad del cianuro. Por ello, se han desarrollado dos vertientes o rutas de generación y aplicación del conocimiento para solventar dicha desventaja: la primera, sustituir al cianuro, buscando reactivos menos contaminantes, y la segunda, desarrollar métodos más eficientes para el tratamiento de los efluentes cianurados. Este trabajo presenta un análisis termodinámico de la estabilidad de los complejos cianurados metálicos que se forman durante la cianuración. Este análisis puede conducir a la determinación de los factores que permitan la descomposición de los peligrosos complejos metálicos, con lo cual se podrá mejorar e innovar los métodos usados para el tratamiento de las aguas residuales de la cianuración.

**Palabras clave:** cianuro, cianuración, oro, oxidación, descomposición.

## Abstract

Cyanidation continues to be the most widely used process for gold extraction, due to its low cost and its highly developed technological knowledge. However, its main disadvantage is the high toxicity of cyanide. For this reason, two aspects or routes of generation and application of knowledge have been developed to solve this disadvantage: the first, to replace cyanide, looking for less polluting reagents, and the second, developing efficient methods for the treatment of cyanide effluents. This work presents a thermodynamic analysis of the stability of the metallic cyanide complexes formed during cyanidation. This analysis can lead to the determination of the factors that allow the decomposition of dangerous metal complexes, with which the methods used for the treatment of cyanidation wastewater can be improved and innovated.

**Keywords:** cyanide, cyanidation, gold, oxidation, decomposition.

## Introducción.

México es el principal productor de plata a nivel mundial, y el octavo en la producción de oro. Ambos metales preciosos participan con más de la mitad del total del valor de la producción minera nacional (Cámara Minera de México, 2020). Particularmente, en el caso del oro, la cianuración es el proceso de extracción más utilizado en el mundo para la producción de este metal precioso. Este proceso se basa en el uso de cianuro como reactivo principal, reconocido también por su elevada toxicidad. A pesar de ello, no existe mejor proceso para la extracción de oro (desde su primera aplicación industrial en 1890), y que tenga la mejor relación costo-beneficio (Asamoah y col., 2014; Gökelma y col., 2016).

La cianuración es una reacción química de disolución de oro (y en general, de metales preciosos) empleando cianuro, de acuerdo con la reacción de Elsner (Gökelma y col., 2016):



La formación del complejo  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  permite que este se encuentre disociado, de tal manera que el oro se encuentra en forma de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , llamado también complejo cianurado metálico (Gökelma y col., 2016; Johnson, 2015). Sin embargo, la reacción de Elsner aplica también para diversos metales, además de los preciosos. Entre otros complejos, están los de cobre, hierro, zinc, cobalto, níquel y cadmio. Esto depende del tipo de la mineralogía que acompaña a los metales preciosos (Johnson, 2015).

Dado que actualmente los yacimientos son más complejos con respecto a especies mineralógicas, y aunado a la creciente demanda de los metales, los procesos de cianuración se han innovado para hacer más eficiente la recuperación y el tiempo de procesamiento, principalmente a través de dos rutas o enfoques: a) la cianuración intensiva (Latva-Kokko y col., 2015), la cual emplea reactores con diseños que permiten una mayor transferencia de masa sólido - líquido - gas y b) la cianuración acelerada (Oraby y Eksteen, 2015), la cual emplea agentes químicos orgánicos que coadyuvan a la disolución de los metales. Por lo tanto,

ambas vertientes permiten también que durante la cianuración se formen una mayor cantidad de complejos metálicos cianurados e, incluso, nuevos complejos organometálicos (Richmond y Asamoah, 2020).

En esta perspectiva, se abren nuevos retos tanto en la recuperación posterior de los metales preciosos, como en el tratamiento de los efluentes residuales, en los cuales el objetivo es oxidar el cianuro libre remanente y/o eliminar los complejos cianurados metálicos fuertemente asociados y los complejos organometálicos disueltos como iones en los efluentes, que son difíciles de descomponer o disociar (Yang y col., 2019; Wang y col., 2019).

Existen numerosos estudios relacionados con el tratamiento de soluciones cianuradas residuales (Tabla 1). Muchas de estas tecnologías son usadas industrialmente; sin embargo, si bien la mayoría logra el objetivo principal de oxidar el cianuro libre, no todas parecen ser eficientes en la descomposición de los complejos cianurados metálicos (Botz y col., 2016).

**Tabla 1. Resumen de los principales métodos para el tratamiento de efluentes cianurados (Botz y col., 2016).**

Método	Ventajas	Desventajas	Remueve u oxida:	
			CN-	Complejos SAD
Cloración	Tecnología bien establecida	Produce compuestos clorados tóxicos	si	no
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	No produce residuos tóxicos; fácil de operar	Reactivo y operación costosa	si	Algunos
SO <sub>2</sub> /aire	Económico	Pago de regalías; genera residuos sólidos peligrosos	si	si
Ozonización	Rápido y eficiente; puede regenerarse el cianuro	Costoso	si	no

Carbón activado	Efectivo	Solo para bajas concentraciones	no	Mayoría
Acido Caro	Aplicable en sitio	Operación complicada; aún no está bien establecida	si	si
Oxidación electrolítica	Aplicable para altas concentraciones	Aún no está bien establecida	no	Algunos
Biodegradación	Económica, amigable ambientalmente	Muy lenta, aplicable a bajas concentraciones	si	si

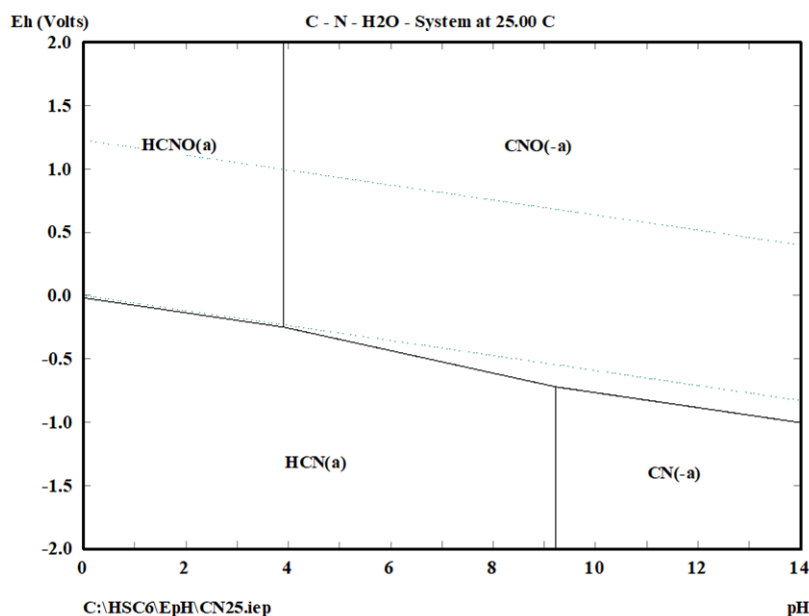
Una opción a este problema, igualmente aplicada a otros contaminantes recalcitrantes, es la oxidación avanzada, la cual combina el uso de dos o más métodos de los arriba mencionados, principalmente el ozono, peróxido de hidrógeno y técnicas como UV, para generar radicales altamente oxidantes (Morillo y col., 2019). También se ha encontrado que las reacciones de formación de radicales altamente oxidantes pueden ser catalizadas mediante el uso de materiales tales como carbón activado o diversos tipos de óxidos metálicos, principalmente de cobre, titanio, manganeso y hierro (Amaouche y col., 2019; Yuan y col., 2020).

La progresiva complejidad de los minerales asociados a los metales preciosos y el uso reciente de nuevos reactivos en la cianuración, conducen a una mayor concentración de complejos cianurados metálicos en los efluentes residuales. En este sentido, es importante analizar en primer lugar, los diagramas termodinámicos de especiación y de estabilidad, cuya comprensión permiten mejorar e incluso innovar métodos para el tratamiento de efluentes de cianuración más complejos.

### **Análisis termodinámico de los complejos cianurados metálicos**

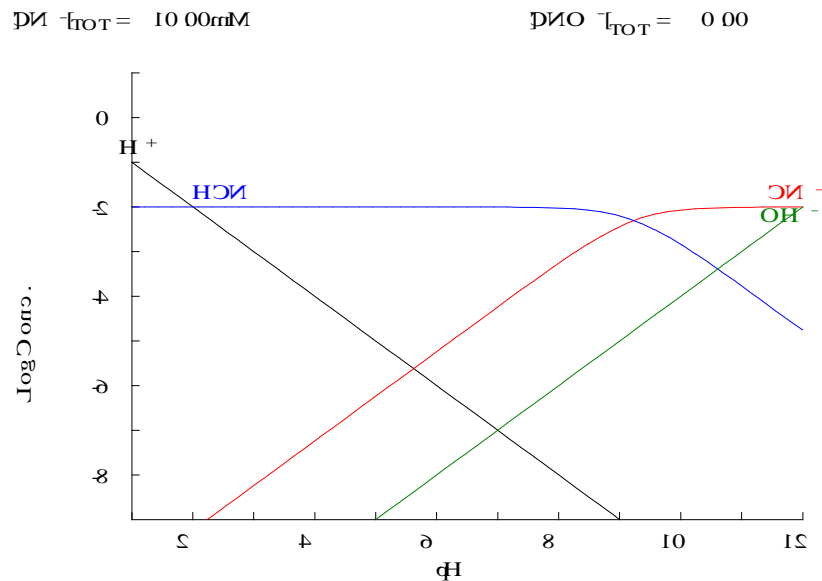
Para comprender los mecanismos que se ven involucrados en la oxidación de los complejos cianurados metálicos, es necesario abordar la termodinámica de la estabilidad de las especies comenzando con el cianuro libre. Todos los diagramas de Eh-pH y de estabilidad de especies

que se presentan en esta sección se obtuvieron utilizando los softwares HSC 6.0 (Roine, 2006) y Medusa (Puigdomenech, 2010), respectivamente. La Figura 1 muestra el diagrama Eh-pH (llamado también de Pourbaix) para el sistema cianuro en solución acuosa. El cianuro libre, es decir, como ion  $\text{CN}^-$ , es estable a pH mayor a 8.5 y en condiciones reductoras ( $\text{Eh} < 0.6\text{V}$ ). En estas condiciones, que son las requeridas en los procesos de cianuración, son las que permiten la formación de los complejos metálicos cianurados, particularmente metales preciosos, facilitando su disolución. Dado que dichas condiciones también permiten la formación de complejos metálicos no deseados para el proceso de extracción de metales preciosos, estos se separan selectivamente, dejando las soluciones remanentes (aguas residuales) con esos complejos (principalmente de hierro, zinc, cobre, entre otros), además de cianuro libre. En este último caso, dada su alta toxicidad, se trata por diferentes métodos que permitan su recuperación o destrucción y remoción.



**Figura 1.** Sistema  $\text{CN-H}_2\text{O}$  a 25 °C y concentración molar de las especies de 1M, contruidos usando el software HSC.

El diagrama de Pourbaix de la Figura 1, y el de estabilidad de la Figura 2, muestran que el cianuro puede hidrolizarse bajando el pH a partir de 9.5. De hecho, a pH 9.5, ambas especies se encuentran en cantidades iguales, por lo que la hidrólisis del cianuro comienza al disminuir el pH desde un valor de 10. Al hidrolizarse, esto es, al formarse el ácido cianhídrico, dado que es un gas soluble, puede permitir su posterior transformación bajo condiciones controladas a cianuro de sodio, y así reusarse en el proceso. Sin embargo, esto es aplicable solo a concentraciones altas y en condiciones de alta seguridad, dado que el ácido cianhídrico es un gas también altamente venenoso. La otra opción es transformar el cianuro a cianato ( $\text{CNO}^-$ ), especie menos nociva, a través del uso de agentes oxidantes. Siendo esta la ruta más empleada en los procesos industriales de cianuración para el tratamiento de los efluentes.

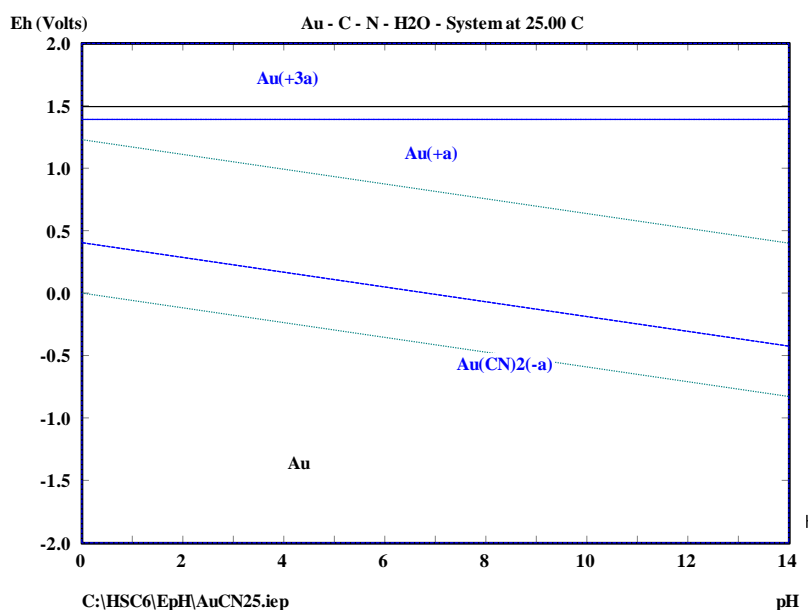


**Figura 2.** Diagrama de estabilidad de especies para el sistema  $\text{CN-H}_2\text{O}$ .

Como se mencionó antes, la cianuración tiene como objetivo disolver los metales preciosos mediante la formación de complejos solubles. En el caso del oro, el complejo formado,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , es un complejo altamente estable, como lo muestran los siguientes diagramas termodinámicos. El diagrama de Pourbaix (Figura 3) muestra que el cianuro de oro, el cual se forma en condiciones alcalinas, una vez formado es estable a cualquier pH, en condiciones

reductoras. Termodinámicamente, el diagrama indica que, por ejemplo, a pH 10, el complejo cianurado de oro puede descomponerse si el potencial de oxidación es cero. También se observa que la línea de estabilidad del oro metálico es, en términos de Eh, mayor a 1.5. Esto demuestra por qué el oro es el metal más estable bajo prácticamente cualquier pH y condición oxidante.

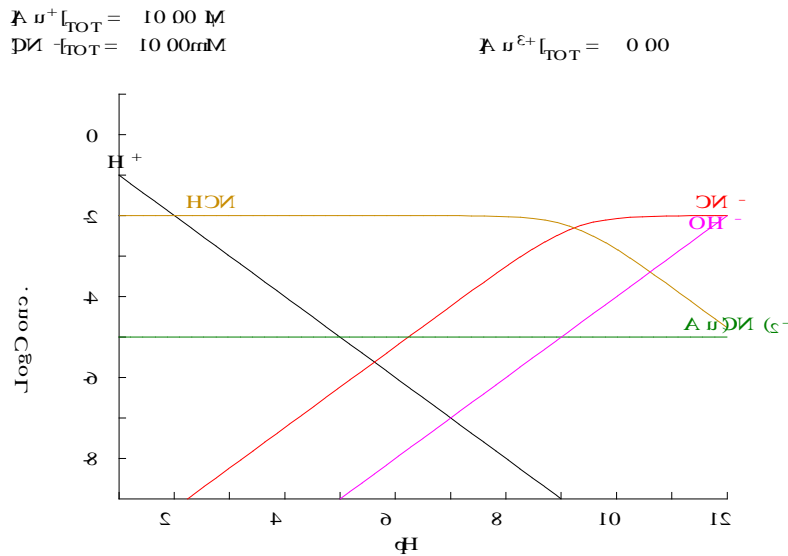
Los iones  $\text{Au}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$  indican la posibilidad de formar complejos, tal como el cianuro, el agua regia, y algunos haluros y compuestos orgánicos.



**Figura 3.** Diagrama Eh-pH del sistema Au-CN, construidos con el software HSC; condiciones: 25 °C y concentración molar de las especies de 1M.

Tal como lo muestra la Figura 4, una vez formado el cianuro de oro, este es estable aun y cuando se disminuya el pH. Nuevamente, la figura muestra que en el caso de presencia de cianuro libre, este se hidrolizará invariablemente a pH menor a 9.5, pero el cianuro permanecerá como complejo de oro. Esta característica es importante para su posterior recuperación, que puede ser selectiva, en función precisamente de esa estabilidad.





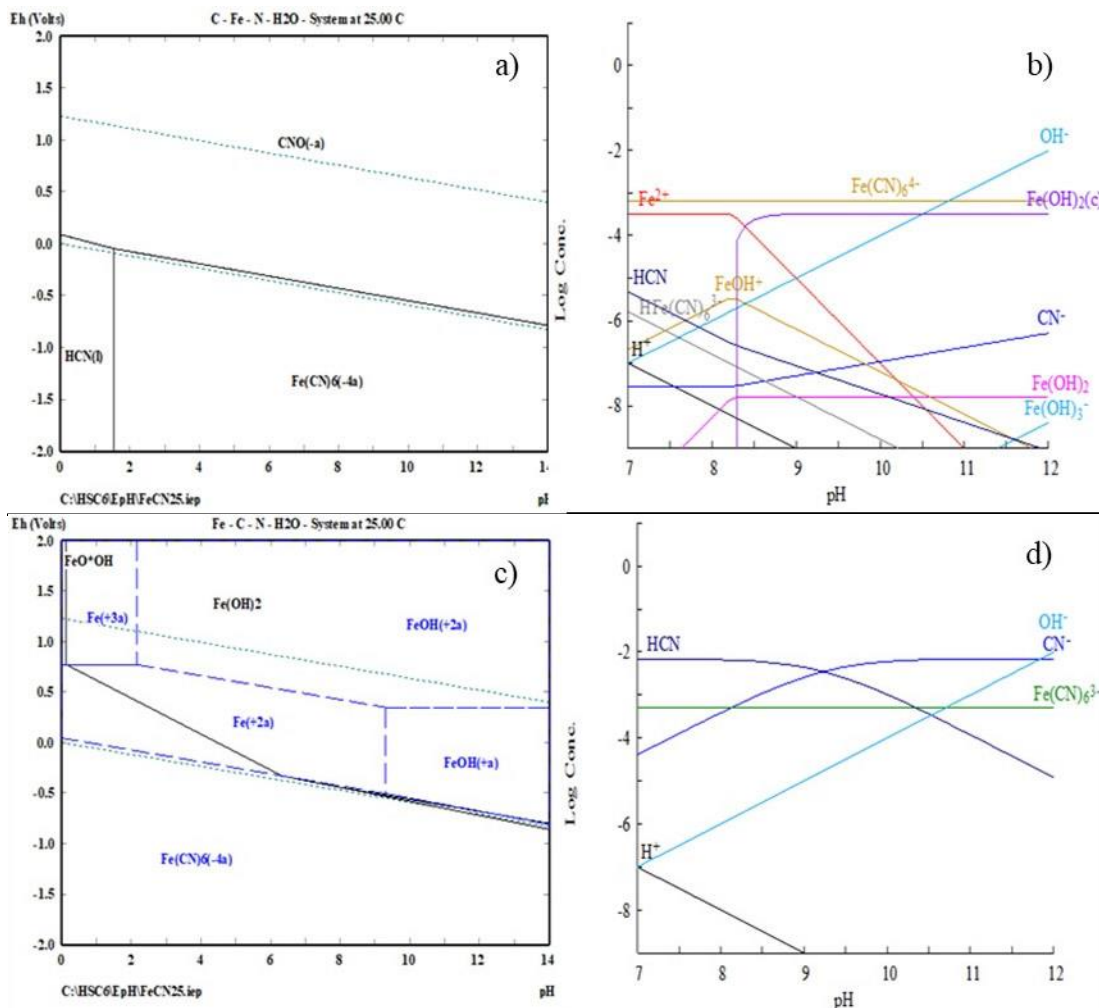
**Figura 4.** Diagrama de estabilidad del sistema Au-CN.

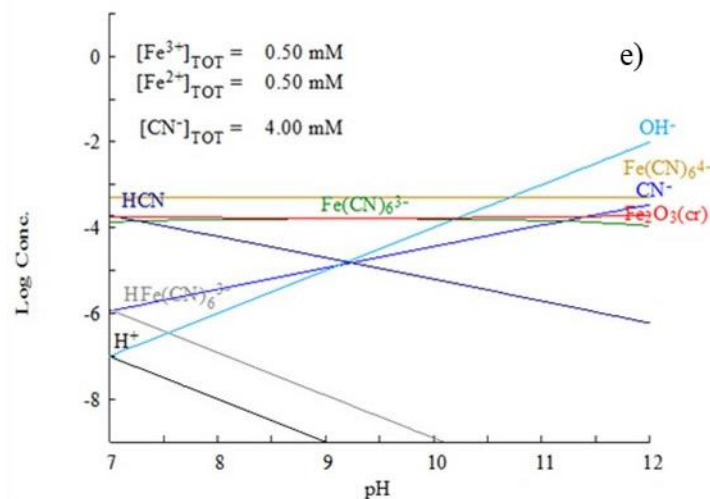
La Figura 5 muestra el diagrama Eh-pH del sistema Fe-CN, para el ferrocianuro ( $Fe^{2+}$ ), Figura 5a, y ferricianuro ( $Fe^{3+}$ ), Figura 5c. Bajo las condiciones iniciales reductoras y alcalinas del proceso de cianuración, la especie que se forma cuando hay hierro presente (en los minerales como pirita, hematita, goetita, etc.) son los mencionados ferrocianuros y ferricianuros, dependiendo del estado de oxidación inicial del hierro. Los diagramas muestran la región de predominancia del complejo cianurado de hierro, la cual está en casi todo el rango de pH. Esto indica que bajo condiciones de acidificación de las soluciones que lo contienen, el complejo permanecerá estable, mientras que el cianuro libre se descompondrá al pH menor de 9.5. En presencia de un oxidante, el diagrama muestra que el cianuro de hierro se descompone en dos especies: el cianuro a cianato, y el hierro formará alguna especie iónica, dependiendo de su estado de oxidación y del pH.

Los diagramas de estabilidad, Figuras 5b y 5d, indican que en pH alcalinos, el Fe(II) precipita como hidróxido ferroso por arriba de pH 8.5 reiterando que dicha posibilidad es una vez que se descompone el complejo cianurado. Si el pH disminuye por debajo de dicho valor de pH, el hidróxido se descompone a ion ferroso. En el caso del ion férrico (Figura 5d), este solo está

presente a pH menores de 2. Arriba de este pH, precipita como hidróxido férrico, hematita, goetita o magnetita, dependiendo de las condiciones de oxidación y temperatura. En presencia de iones sulfato, puede precipitar como jarosita. Por lo tanto, es de prever que si la descomposición del complejo ferricianuro (con hierro III) por oxidación ocurre al pH natural del efluente (arriba de 9.5), el hierro precipitará principalmente como óxido o hidróxido férrico.

El diagrama de estabilidad de la Figura 5e muestra el caso de cuando se tienen los dos estados de oxidación en el hierro,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ . Se puede observar que, cuando hay presencia de cianuro libre (el cual es un agente reductor), es factor determinante para que el complejo ferricianuro se reduzca a ferrocianuro, lo cual indica la posible ocurrencia de un par galvánico.

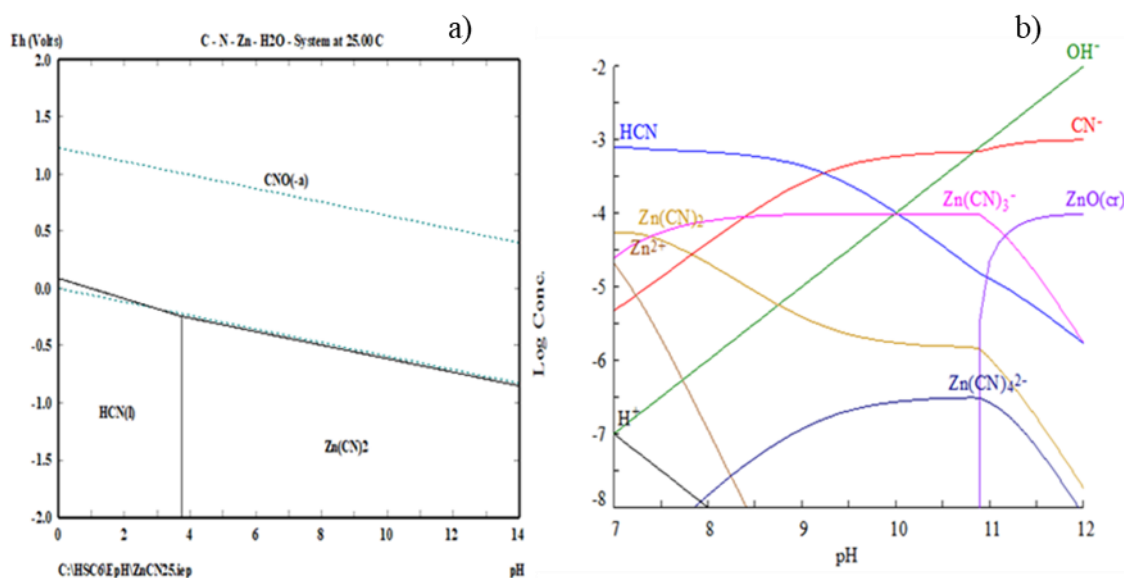




**Figura 5.** Diagramas Eh-pH (a 25 °C y concentración molar de las especies de 1M) y de estabilidad del sistema Fe-CN (a 25 °C).

Cabe mencionar que, como se ha observado, los complejos de oro y los de hierro son los más estables, aun cuando el pH disminuya hasta la región ácida, siendo necesario una alta acidez para su descomposición. Por ello son llamados complejos disociables en ácidos fuertes (SAD's por sus siglas en inglés). A continuación se analizan los aspectos termodinámicos de los complejos disociables en ácidos débiles (WAD's, por sus siglas en inglés), tomando como ejemplo al zinc.

La Figura 6 muestra los diagramas Eh-pH y el de estabilidad de especies para el sistema Zn-CN. En el primero, Figura 6a, se observa que el complejo cianurado de zinc extiende su zona de estabilidad, una vez formado, hasta un pH de casi 4. Esto indica que, a pH menor de dicho valor, el complejo se disocia, y el ion cianuro se hidroliza a ácido cianhídrico.



**Figura 6.** a) Diagrama Eh-pH (a 25 °C y concentración molar de especies 1M) y b) de estabilidad de especies para el sistema zinc-cianuro (a 25 °C).

El diagrama de estabilidad, Figura 6b, muestra la existencia de diferentes complejos cianurados de zinc, que dependen de la cantidad de cianuro que hay en el complejo. Así, se puede observar que en condiciones de pH entre 7.5 y 11, la especie más estable es el Zn(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup>. Si el pH es mayor a 11, dicho complejo se empieza a descomponer, precipitando el zinc como óxido (ZnO). El cianuro queda en forma iónica (libre). A pH menor de 7.5, dicho complejo, el cual es iónico, inicia la formación de la especie acuosa Zn(CN)<sub>2</sub>, debido a la hidrólisis de una molécula de cianuro. Esta reacción termina a pH de 6.5 y a partir de ahí continua la disociación de la misma, hasta que a pH de 4 se completa su descomposición. En el caso del Zn, este pasa a su forma iónica, Zn<sup>2+</sup>, la cual es estable bajo condiciones reductoras y oxidantes, siempre que el pH sea menor a 4. Arriba de este pH, el zinc precipita como hidróxido.

## Conclusiones

Hasta aquí, se han considerado los aspectos termodinámicos que indican la estabilidad de las especies que se encuentran en las soluciones residuales o efluentes del proceso de cianuración, y que permiten conocer las condiciones bajo las cuales dicha estabilidad puede ser modificada a fin de descomponer estos complejos metálicos, que invariablemente inciden en la toxicidad de dichos efluentes. Cabe mencionar que, si bien, la termodinámica muestra las condiciones que pueden determinar la descomposición u oxidación de los complejos, no necesariamente ocurrirá en función del tiempo. Es decir, la oxidación de estos complejos, en particular los SADs, es muy lenta, aun empleando oxidantes fuertes o con alto potencial de oxidación, por lo que se hace necesario el uso de oxidación avanzada (combinación de oxidantes) y/o de catalizadores.

## Referencias

- Amaouche, H., Chergui, S., Halet, F., Yeddou, A., Chergui, C., Nadjemi, B. & Ould-Dris, A. (2019). Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by copper oxide, *Water Sci Technol* 80 (1): 126–133. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.254>
- Asamoah, R., Amankwah, R. & Addai-Mensah, J. (2014). Cyanidation of Refractory Gold Ores: A Review, *Memorias de la 3rd UMAT Biennial International Mining and Mineral Conference*, Tarkwa Ghana, pp. 204.
- Botz, M., Mudder, T. & Akcil, U. (2016) Chapter 35 - Cyanide Treatment: Physical, Chemical, and Biological Processes. In Mike D. Adams (Ed). *Gold Ore Processing*, Second Edition, (pp. 619-645). Amsterdam, Elsevier, Netherlands. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00035-9>.
- Cámara Minera de México (2020), Situación de la Minería en México 2019, en *Informe Anual 2020* [En línea]. Disponible en: [https://camimex.org.mx/files/9415/9965/7716/02\\_info\\_2020.pdf](https://camimex.org.mx/files/9415/9965/7716/02_info_2020.pdf)

- Gökelman, M., Birich, A., Stopic, S. & Friedrich B. (2016). A review on alternative gold recovery reagents to cyanide. *J. of Materials Sci. and Chemical Eng.* 4: 8-17. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/msce.2016.48002>.
- Johnson, C (2015). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. *Applied Geochemistry* 57: 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.023>.
- Latva-Kokko, M., Hirsi, T., Ritasalo, T. & Tiihonen, J. (2015). Improving the process performance of gold cyanide leaching reactors. *Memorias del World Gold Conference 2015, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg, South Africa*, pp. 1.
- Morillo, J. Cevallos, N., Sandoval, Ch., Vargas, P. & Muñoz, F. (2019). Combined treatment using ozone for cyanide removal from wastewater: a comparison. *Revista internacional de contaminación ambiental* 35(2): 459-467. <https://doi.org/10.20937/rica.2019.35.02.16>
- Oraby, E. & Eksteen J. (2015). Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine. *Hydrometallurgy* 156: 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.012>.
- Puigdomenech, I. (2010). MEDUSA Software, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Richmond, K. & Asamoah (2020) EDTA-enhanced cyanidation of refractory bio-oxidised flotation gold concentrates, *Hydrometallurgy* 193:105-312. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105312>
- Roine, A. (2006). HSC Chemistry 6.0, Outotec Research Oy, Pori, Finland.
- Wang, L., Wang, H., Ma, B., Wang, C., Xing, P. & Ma, R. (2019). Research on gold extraction from uytenbogaardtite via in situ microzone analysis, *Hydrometallurgy* 186:170-175. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.013>

Yang, Y., Lai, M., Zhong, Q. Li, Q. Xu, B.& Jiang, T. (2019). Study on Intensification Behavior of Bismuth Ions on Gold Cyanide Leaching. *Metals* 9: 362. <https://doi.org/10.3390/met9030362>

Yuan , Y., Xing, G., Garg, S., Ma, J., Kong, X., Dai, P. & Waite, T. (2020). Mechanistic insights into the catalytic ozonation process using iron oxide-impregnated activated carbon. *Water Research* 177: 115785. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115785>