



**Análisis de alternativas para la remoción del cianuro presente en los efluentes de los relaves
de minas auríferas**

Liseth Natalia Saa Cardona

Juan David Guarnizo Ruiz

**Trabajo de monografía como requisito para optar al título de Especialista en Manejo y
Gestión del Agua**

Asesora:

Diana Catalina Rodríguez
PhD, Msc, Ingeniera Sanitaria

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Especialización en Manejo y Gestión del Agua

Medellín, Antioquia, Colombia

Noviembre de 2022

Cita	(Guarnizo Ruiz & Saa Cardona, 2022)
Referencia	Guarnizo Ruiz, J. D., & Saa Cardona, L. N. (2022). <i>Análisis de alternativas para la remoción del cianuro presente en los efluentes de los relaves de minas auríferas</i> , Trabajo de grado especialización. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.



Especialización en Manejo y Gestión del Agua, Cohorte XI.



Centro de Documentación Ingeniería

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Diana Catalina Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Tabla de contenido

1	Introducción	8
2	Antecedentes	9
3	Planteamiento del problema	11
4	Justificación	13
5	Bases teóricas	13
5.1	Minería en Colombia	13
5.1.1	Minería de subsistencia	14
5.1.2	Minería a pequeña, mediana y gran escala	14
5.2	Clasificación de los Minerales	15
5.3	Producción minera	16
5.4	Procesos en la industria minera	17
5.4.1	Prospección	17
5.4.2	Exploración	18
5.4.3	Construcción y Montaje	18
5.4.4	Explotación	18
5.4.5	Fundición	20
5.4.6	Refinación	20
5.4.7	Comercialización	20
5.4.8	Cierre y Abandono	21
5.5	¿Qué es el cianuro?	21
5.5.1	Clasificación del cianuro	22
5.5.2	Rutas de contaminación del medio ambiente con cianuro	24

5.6	Relaves mineros	25
5.7	Depósitos de relaves mineros	26
5.8	Proceso de Cianuración	27
5.8.1	Cianuración química y electroquímica	27
5.8.2	Cianuración con minerales de sulfuro	28
5.9	Proceso de Detoxificación	28
6	Bases legales	29
7	Objetivos	30
7.1	Objetivo general	30
7.2	Objetivos específicos	31
8	Metodología	31
9	Resultados y análisis	33
9.1	Esquema proceso de industria minero-auríferas	33
9.2	Análisis bibliométrico con VOS Viewer	33
9.3	Métodos de degradación o detoxificación de cianuro	35
9.3.1	Natural	36
9.3.2	Volatilización	36
9.3.3	Oxidación (por UV y microorganismos)	37
9.3.4	Biodegradación	37
9.3.5	Adición controlada de químicos	37
9.3.6	Procesos de oxidación	37
9.3.7	Proceso de Sulfuro de Hierro (FeS)	40
9.3.8	Procesos de degradación térmica de Cianuro	41
9.3.9	Procesos de precipitación de Fe/Cu	41

9.3.10	Oxidación biológica	42
9.3.11	Conversión en formas menos tóxicas	43
9.4	Comparación de métodos de degradación o detoxificación de cianuro	44
9.4.1	Recopilación de experiencias	46
9.5	Análisis estadístico de la revisión bibliográfica	47
9.6	Objetivo tres	50
10	Conclusiones y recomendaciones	53
11	Referencias bibliográficas	55

Lista de tablas

Tabla 1 <i>Clasificación de la Minería a pequeña, mediana y gran escala en etapa de explotación</i>	14
Tabla 2 <i>Tecnologías de Extracción de Oro</i>	19
Tabla 3 <i>Concentraciones de cianuro en algunas plantas</i>	21
Tabla 4 <i>Búsqueda de la base de datos Dimensions (A Noviembre de 2022).</i>	34
Tabla 5 <i>Comparación métodos de detoxificación</i>	44
Tabla 6. <i>Proceso de oxidación más utilizados por países.</i>	50
Tabla 7. <i>Comparación de las aplicaciones principales de los métodos de oxidación.</i>	51

Lista de figuras

Figura 1. a) <i>Altura de la presa</i> y b) <i>Causa o motivo de falla</i>	10
Figura 2. <i>Producción de minerales por departamento</i>	16
Figura 3. <i>Proporción de Minerales extraídos en Colombia a septiembre de 2021</i>	17
Figura 4. <i>Relación entre HCN y CN a 20°C en función del pH</i>	23
Figura 5. <i>Clasificación de cianuros</i>	24
Figura 6. <i>Atenuación y migración del cianuro en el ambiente</i>	25
Figura 7. <i>Esquema del proceso de formación de una presa de relave</i>	26
Figura 8. <i>Resumen de objetivos específicos</i>	32
Figura 9. <i>Procesos típicos de la industria minería-aurífera</i>	33
Figura 10. <i>Procesos de detoxificación de cianuro en efluentes y relaves mineros</i>	36
Figura 11. <i>Localización y número de publicaciones de detoxificación de cianuro en efluentes mineros</i>	48
Figura 12. <i>Métodos de detoxificación más utilizados en la industria minera</i>	49
Figura 13. <i>Tipos de cianuro tratados con los métodos de detoxificación en efluentes mineros</i> ...49	

1 Introducción

La cianuración es el proceso de extracción de oro más utilizado a nivel mundial, ya que utiliza al oxígeno disponible en el medio para oxidar al ion cianuro (CN^-) esto hace que el oro se disuelva formando una solución líquida de cianuro de sodio (NaCN) o cianuro de potasio (KCN). Los residuos generados en dicho proceso son sometidos a la lixiviación para lograr recuperar, mediante la filtración, el oro líquido y separarlo del resto de impurezas y sustancias tóxicas para poder realizar el vertimiento a las fuentes hídricas. Sin embargo, la mezcla que finalmente será vertida requiere de un tratamiento previo para atenuar, remover o degradar el cianuro presente en ella, ya que este puede tener concentraciones altamente tóxicas para los animales, plantas y para el hombre. Este proceso es conocido como detoxificación, y con este se busca eliminar las diferentes formas de cianuro libre (CN^-) y los complejos metálicos asociados con cobre y zinc, que conforman al cianuro débilmente disociable en ácido (CN WAD).

En este estudio se estudiaron las diferentes formas de remoción de cianuro presente en los efluentes de los relaves de las minas de extracción de oro, analizando la eficiencia de remoción de los mismos a partir de experiencias reportadas en la bibliografía. Para esto se analizaron en total 18 documentos que permitieron establecer que el método con mejores resultados en la remoción del cianuro, es el Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) con Catalizador Sulfato de Cobre (CuSO_4) y Ácido Peroximonosulfúrico o Peróxido Ácido Sulfúrico (Ácido de Caro H_2SO_5), reportando 99.99% y 99.6% de remoción de cianuro libre, respectivamente.

Esto permitió proponer una serie de combinaciones de estos métodos que permitan una remoción de cianuro eficiente.

2 Antecedentes

En la minería por décadas se ha utilizado el cianuro como lixivante o medio diluyente del oro por ser económico y por permitir una alta tasa de recuperación del metal precioso (Li et al., 2021) sin embargo, por su toxicidad, este puede afectar la calidad del agua y por ende los ecosistemas acuáticos principalmente cuando no se realiza un adecuado tratamiento o disposición de este. Es por ello que se hace necesario estandarizar los procesos de tratamiento, comprendiendo las formas químicas de este, así como su estabilidad y toxicidad en el medio ambiente y en la salud humana.

En la minería se utilizan presas o depósitos, los cuales son obras o estructuras ingenieriles complejas, también llamadas colas, que tienen como finalidad la contención y almacenamiento de grandes volúmenes de relaves generados como desecho de los procesos de beneficio y transformación de los minerales (Ministerio de Minas y Energía – ATG LTDA, 2020).

En el mundo existen más de 20.000 presas de relaves mineros, la rotura o falla de estas estructuras se ha convertido en un fenómeno muy destructivo y de los más registrados, tanto por la cantidad de víctimas como por el impacto al medio ambiente. Se han registrado más de 130 eventos desde el principio del siglo XX, y sólo en el principio del siglo XXI, 50 casos. Ahora bien, los eventos de fallas o roturas de presas se han reducido a través del tiempo producto del desarrollo tecnológico en la seguridad de presas, sin embargo, en la actualidad los accidentes de mayor gravedad presentan un crecimiento continuo (INERIS, 2022). En la **Figura 1** se puede observar que las presas de relave en el mundo que han fallado y que se ha registrado, presentaban una altura promedio que va desde los 10 m hasta los 20 m, y la principal causa de falla, se asocia a las lluvias atípicas de la región donde se encontraban ubicadas (Rico et al., 2008).

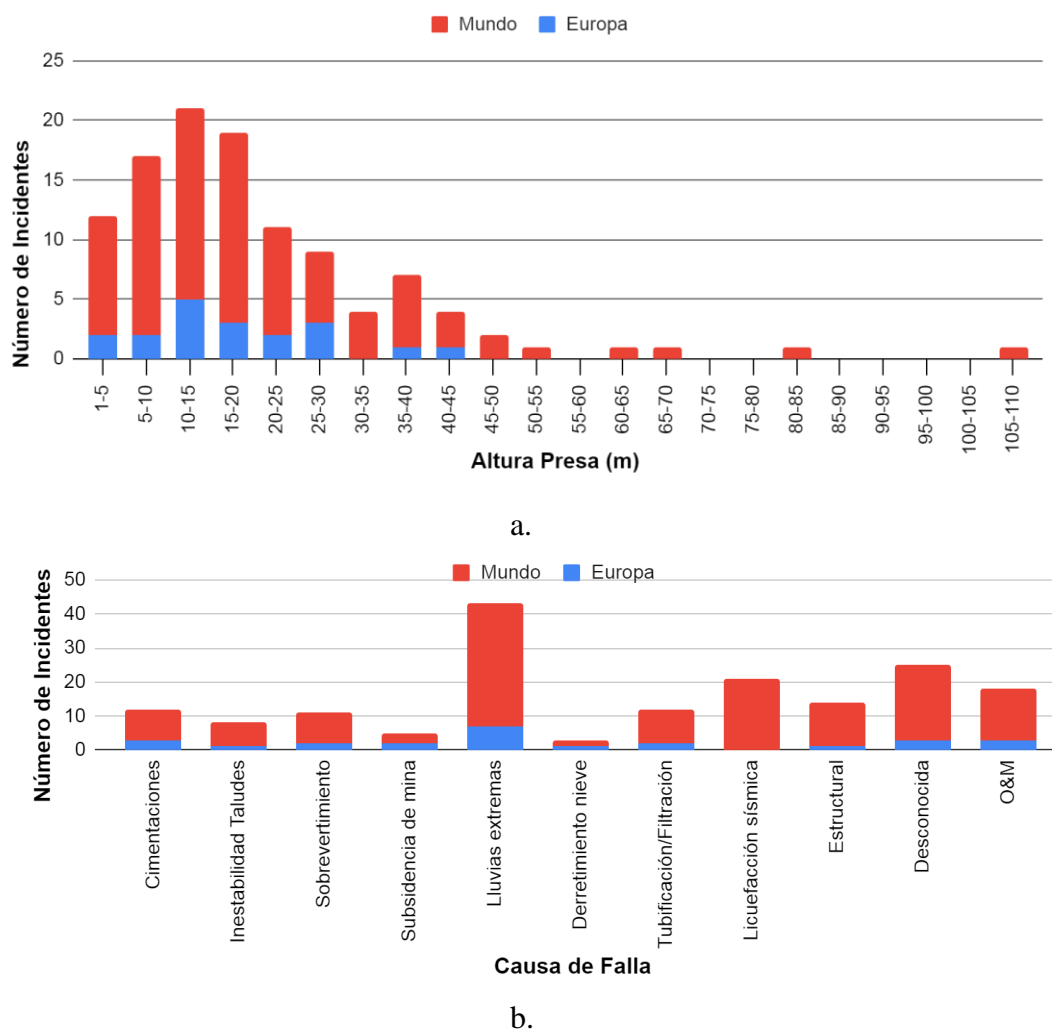


Figura 1. a) *Altura de la presa* y b) *Causa o motivo de falla*

Nota. Adaptado de Reported tailings dam failures. A review of the European incidents in the worldwide context, por Rico et al., 2008, *Journal of Hazardous Materials*,152(2)

Entre los accidentes importantes registrados relacionados con el cianuro en todo el mundo desde 1991 se encuentra Kumtor en Kirguistán (una de las minas de oro más grandes del mundo), donde en 1988 se produjo un grave derrame de 100 toneladas de cianuro en 100000 m³ de relaves (Stenson, 2006). Otro episodio fue el derrame de cianuro ocurrido en Baia Mare (Rumania) en enero del 2000 por parte de la mina Aurul, en su momento fue considerado como el peor desastre ambiental después de Chernóbil, ya que la ruptura de la presa que contenía las aguas de relave con altas concentraciones de cianuro provocó la contaminación de las aguas de los ríos Somes, Tisza y Danubio alcanzando 2 kilómetros de extensión, y cuya concentración

superó el límite permitido (0.1 mg/L) en más de 100 veces (European Environment Agency [EEA], 2019).

En consecuencia, se han diseñado varios programas internacionales para mejorar la prevención de accidentes y ayudar a la producción más limpia en la minería, entre ellos la "Investigación del riesgo del cianuro en la lixiviación de oro sobre la salud y el medio ambiente en Asia Central y Europa Central" (IRCYL) financiada por la Unión Europea (UE) bajo las directrices del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y el Consejo Internacional sobre Metales y el Medio Ambiente (ICMI), que dio origen al Código Internacional para el Manejo del Cianuro para la Fabricación, el Transporte y el Uso del Cianuro en la Producción de Oro (ICMC) (ICMI, 2021), si bien han sido mecanismos para regular el uso y manipulación de esta sustancia es las actividades mineras, su efectividad en la gestión del riesgo de incidentes con cianuro, podría ser cuestionada, ya que estos dependen del acogimiento por la legislación de cada nación.

3 Planteamiento del problema

En términos generales, se puede definir la lixiviación como el proceso de disolución de uno o varios compuestos de una mezcla de sólidos en un líquido, en el caso del oro se requiere tanto de un agente complejante-lixivante (cianuro) que permita la unión de los metales para una mejor disolución de estos y de un agente oxidante (oxígeno). Este método se conoce como proceso de cianuración y se ha utilizado desde el siglo XVII desde que MacArthur y Forrest lo desarrollaron y lo llevaron a la práctica (Galindo et al., 2008). En la minería a gran escala, la lixiviación con cianuro es el principal método para extraer el oro, llegando a ser protagonista en el 90% de las operaciones de producción de oro en todo el mundo (Laitos, 2013).

La cianuración es un proceso fisicoquímico posterior a las operaciones unitarias (trituración y molienda) en donde la solución lixivante en algunos casos es solamente cianuro concentrado, y en otros, es una combinación de cianuro y sales como cloruros y nitratos, que entran en contacto con el material que contiene el oro y que previamente ha sido triturado y molido hasta alcanzar tamaños de partículas muy finas haciendo que el oro cambie de fase sólida a acuosa y se separe del resto de partículas mediante precipitación química (Casallas & Martínez, 2015). En este proceso se generan lixiviados con altas concentraciones de cianuro en

sus dos formas: compuestos complejos de cianuro y cianuro libre; este último se refiere al ion cianuro (CN-) disuelto en solución acuosa y al cianuro de hidrógeno (HCN).

Convencionalmente, los líquidos lixiviados son conducidos hacia a un sistema de sedimentación o piscinas de relaves donde se someten al proceso de detoxificación, que de acuerdo con la literatura consultada los métodos más utilizados son el peróxido de hidrógeno, ácido caro, hipoclorito de sodio, sulfuro ferroso, cloración alcalina, precipitación por hierro, carbón activado, biológico, recuperación de cianuro y atenuación natural (Fernández Pérez, 2007). Este proceso se presenta durante largos periodos de tiempo y posteriormente es reutilizado o vertido a las corrientes hídricas más cercanas, provocando la contaminación de los suelos, el recurso hídrico y el ecosistema donde se dispongan, por lo que su tratamiento debe mejorarse para minimizar los impactos a la salud (Brüger et al., 2018).

Según (Schnepp, 2006), en el mundo se registraron accidentes relacionados con la cianuración o la lixiviación con cianuro que provocaron una gran atención pública puesto que desencadenaron intoxicaciones mortales de personas y daños ambientales. De acuerdo con la magnitud del impacto, los costos de reparación de los daños posteriores a los vertimientos accidentales de estas aguas pueden exceder la ganancia total de las operaciones de extracción de oro y otros metales preciosos.

De acuerdo con lo anterior, la toxicidad y los complejos de cianuro generan un impacto negativo para el medio con el que entra en contacto; por ello se han desarrollado técnicas de remoción de este. En la industria minero-aurífera el lixiviado generado del proceso de cianuración contiene inmersa la sustancia o complejos de estos, que se mide en mg/L (ppm). En Colombia, los vertimientos de aguas residuales de la industria minera están regulados mediante la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, que en su artículo 10 define los parámetros fisicoquímicos permisibles para este tipo de procesos. En el caso del cianuro iónico Total (CN-) debe estar en concentraciones por debajo de 1 mg/L (ppm), representando un desafío para la industria minera en la búsqueda de métodos que permitan reducir la contaminación generada del proceso de cianuración.

En este trabajo se busca proponer alternativas para el tratamiento de los lixiviados generados en el proceso de cianuración de una planta de beneficio de mineral. Así mismo, se

busca que las industrias puedan tenerlo como consulta para lograr mejorar el proceso este proceso y minimizar los impactos ambientales asociados a los vertimientos mineros.

4 Justificación

Las aguas procedentes del proceso de relaves representan una problemática para la industria minera, ya que si cuentan con altas concentraciones de cianuro pueden ocasionar un importante daño ambiental. Con el análisis de alternativas de métodos de remoción de cianuro presente en las aguas de las piscinas de estos relaves, se pretenden establecer alternativas optimizadas de remoción que permitan cumplir con la Resolución 0631 de 2015 de la República de Colombia.

La optimización del proceso de remoción mitigaría el impacto en los ecosistemas acuáticos por el cianuro presente en estas aguas. Para las industrias mineras, esto representa la mejora en el cumplimiento de la norma y ahorro en la implantación de tratamientos de agua robustos, así como la evasión de multas por daños ambientales y finalmente las poblaciones aledañas que tendrán un beneficio indirecto, puesto que las aguas usadas en los sistemas de abastecimiento para el beneficio minero, en términos fisicoquímicos, presentarían una mejor calidad.

5 Bases teóricas

5.1 Minería en Colombia

La minería se define, desde el origen de la palabra, como la combinación de las ciencias, habilidades y actividades que permiten la identificación y explotación de yacimientos minerales ubicados en minas o rocas del subsuelo. Sin embargo, actualmente el término incluye también aquellas actividades que se realizan a cielo abierto, subterránea, canteras y dragados aluviales (Agencia Nacional de Minería [ANM], 2003)

El Decreto 1073 de 2015 (Decreto Único Reglamentario del Sector Administrativo de Minas y Energía) en los Artículos 2.2.5.1.5.3, 2.2.5.1.5.4 y 2.2.5.1.5.5 define y clasifica a los diferentes tipos de minería se desarrolla en el país, entre estas se encuentran:

5.1.1 Minería de subsistencia

Es la actividad minera desarrollada por personas naturales o grupo de personas que se dedican a la extracción y recolección, a cielo abierto, de arenas y gravas de río destinadas a la industria de la construcción, arcillas, metales preciosos, piedras preciosas y semipreciosas, por medios y herramientas manuales, sin la utilización de ningún tipo de equipo mecanizado o maquinaria para su arranque, incluye el barequeo y la recolección de minerales presentes en desechos de explotaciones mineras.

5.1.2 Minería a pequeña, mediana y gran escala

Los títulos mineros que se encuentren en la etapa de exploración o construcción y montaje se clasifican en pequeña, mediana y gran minería con base en el número de hectáreas y mineral explotado, de acuerdo con el respectivo título minero. En el caso de las pequeñas se da cuando presenten 150 hectáreas o menos, las medianas entre 151 a 5000 hectáreas y las grandes cuando tienen entre 5001 a 10000 hectáreas.

Cuando el título se encuentra en etapa de explotación, la clasificación se presenta en función del volumen de producción minera máxima por año, el tipo de material y la forma de explotación (a cielo abierto o subterránea). En la **Tabla 1** se presenta un resumen de lo mencionado.

Tabla 1 Clasificación de la Minería a pequeña, mediana y gran escala en etapa de explotación

MINERAL	PEQUEÑA		MEDIANA		GRAN	
	Subterránea	Cielo Abierto	Subterránea	Cielo Abierto	Subterránea	Cielo Abierto
Carbón (Ton/año)	Hasta 60000	Hasta 45000	> 60000 hasta 650000	> 45000 hasta 850000	> 650000	> 850000
Materiales de construcción (m³/año)	N/A	Hasta 30000	N/A	>30000 hasta 350000	N/A	> 350000
Metálicos (Ton/año)	Hasta 25000	Hasta 50000	>25000 hasta 400000	>50000 hasta 750000	>400000	> 750000
No Metálicos (Ton/año)	Hasta 20000	Hasta 50000	>20000 hasta 300000	>50000 hasta 1050000	>300000	>1050000

MINERAL	PEQUEÑA		MEDIANA		GRAN	
	Subterránea	Cielo Abierto	Subterránea	Cielo Abierto	Subterránea	Cielo Abierto
Metales Preciosos (oro, plata y platino) (Ton/año) o (m³/año)	Hasta 15000 Ton/año	Hasta 250000 m ³ /año	> 15000 hasta 300000 Ton/año	> 250000 hasta 1300000 m ³ /año	> 300000 Ton/año	> 1300000 m ³ /año
Piedras preciosas y semipreciosas (Ton/año)	Hasta 20000	N/A	>20000 Hasta 50000	N/A	>50000	N/A

5.2 Clasificación de los Minerales

Un mineral es un elemento homogéneo que se origina de la meteorización o descomposición química, estructural y física de forma natural. Por lo general es una sustancia cristalina principalmente inorgánica. Esta particularidad permite que algunos de estos elementos sean aprovechables en términos económicos y otro no, esto se conocen como los minerales de mena o aprovechables (generalmente minerales metálicos) y minerales de ganga, que es el material estéril o inútil que acompaña al mineral que se explota (Agencia Nacional de Minería [ANM], 2003).

Para el sector minero energético, los minerales se pueden clasificar como minerales metálicos, minerales no metálicos y minerales energéticos (UPME, 2019).

Minerales Metálicos: Es la mezcla de minerales de mena y ganga de la cual es posible extraer y vender con ganancia al menos uno de los metales contenidos en él. Ejemplos de estos minerales son el oro, plata, platino, cobre, hierro y níquel.

Minerales No Metálicos: Generalmente son minerales residuales estériles o no aprovechables, que pueden acompañar o no a los minerales metálicos. Entre estos se encuentran el potasio, azufre, calcio, sal, feldespato, arena, arcilla, grava y gemas.

Minerales Energéticos: Son minerales que cuentan con un alto contenido calórico y permiten diversificar la matriz energética. Entre estos se encuentran varios tipos de carbón como, el lignito y la turba.

5.3 Producción minera

La actividad minera es el conjunto de actividades que permiten llevar a cabo el descubrimiento y la extracción de minerales que se encuentran en el suelo y subsuelo (EITI-RD, 2019). “El sector minero colombiano se caracteriza por la producción de varios minerales, como el carbón (térmico, metalúrgico y antracitas), mineral de níquel, hierro, cobre, metales preciosos (oro, plata, platino), esmeraldas y materiales para la industria y la construcción” (EITI Colombia, 2016, párr. 1). Su desarrollo se concibe en cuatro etapas: exploración, construcción y montaje, explotación, cierre y abandono de acuerdo con el Código de Minas de Colombia (Ley 685 de 2001), estas actividades están reguladas en el Decreto 1666 de 2016 del Ministerio de Minas y Energía, para la minería pequeña, mediana y grande que se clasifican de acuerdo con las hectáreas a explotar, tanto a cielo abierto o de forma subterránea.

De acuerdo con los datos de la Agencia Nacional de Minería, para el año 2021, el departamento de Córdoba produjo el 35% de los minerales extraídos a nivel nacional. En la **Figura 2** se puede observar la proporción mencionada en comparación con otros departamentos

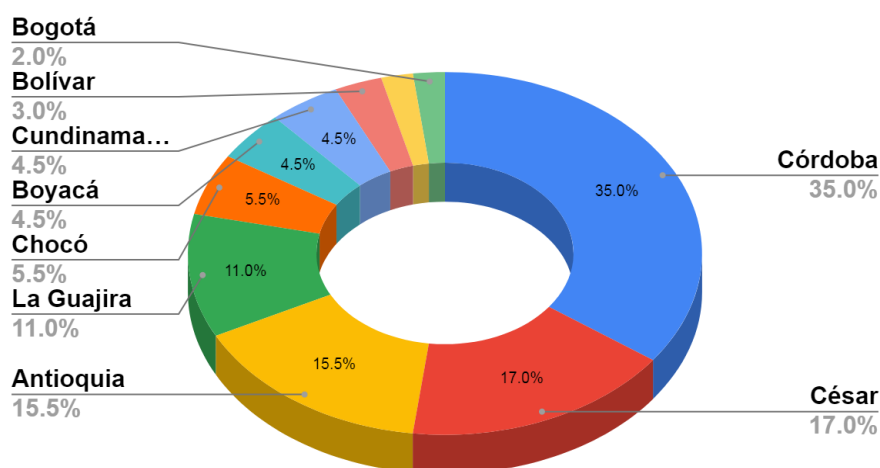


Figura 2. Producción de minerales por departamento

Nota. Adaptado de *Datos Abiertos*, por Agencia Nacional de Minería [ANM], 2021, https://www.anm.gov.co/?q=Datos_Abiertos_ANM

En la **Figura 3** se presenta los minerales que más se extraen en Colombia, es evidente que el níquel, el carbón y el oro representan un 32%, 28% y 18%, respectivamente de la producción nacional.

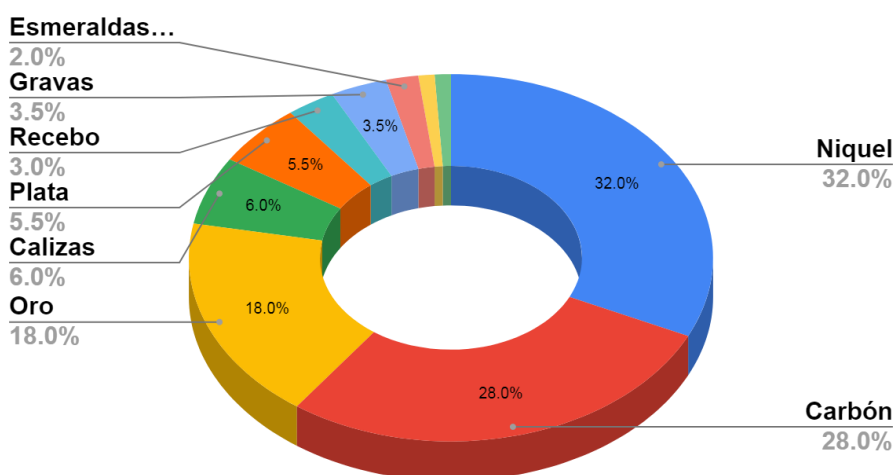


Figura 3. *Proporción de Minerales extraídos en Colombia a septiembre de 2021*

Nota. Adaptado de *Datos Abiertos*, por Agencia Nacional de Minería [ANM], 2021, https://www.anm.gov.co/?q=Datos_Abiertos_ANM

En cuanto a la producción de oro al año 2021, se concentró en las Cordilleras Occidental y Central, donde los departamentos con mayor producción fueron Antioquia con el 49%, Chocó con 22%, Nariño con el 7%, Bolívar con 7%, Cauca el 5% y Caldas el 4% (Agencia Nacional de Minería [ANM], 2021).

5.4 Procesos en la industria minera

De acuerdo con (Piedra & Zambrano, 2021), el Glosario Técnico-Minero de la Agencia Nacional de Minería (Agencia Nacional de Minería [ANM], 2003) y las *Guías para la Incorporación de la Dimensión Minero Energética en los Planes de Ordenamiento Departamental y Municipal* que la Unidad de Planeación Minero - Energética (UPME) publicó en 2019 se identifican ocho actividades que hacen parte de la industria minera, estas se describen en los siguientes numerales.

5.4.1 Prospección

Consiste en la identificación de zonas con potencial minero; se investiga el yacimiento delimitando las zonas más prometedoras que serán objeto de una exploración más amplia. Los principales métodos de prospección minera son geológicos, geoquímicos y geofísicos.

5.4.2 Exploración

La exploración se encarga de afirmar las hipótesis planteadas en la etapa de prospección y determinar la cantidad de mineral de interés presente en las rocas del área de estudio.

5.4.3 Construcción y Montaje

La construcción corresponde a aquellas obras de infraestructura indispensables para el funcionamiento de las labores de apoyo de la empresa minera. Por su parte, el montaje minero consiste en la preparación de los frentes mineros e instalación de las obras, servicios, equipos y maquinaria necesarios para adelantar la extracción de los minerales, su acopio, su transporte interno y su beneficio. (Agencia Nacional de Minería [ANM], s.f.a,p. 1)

5.4.4 Explotación

La fase de explotación tiene como objetivo preparar los yacimientos del mineral, y comprende el conjunto de operaciones de extracción de minerales que se encuentran en el área de concesión, incluyendo su transporte, acopio y beneficio, así como las actividades relacionadas con el cierre y abandono de montajes e infraestructura. (Agencia Nacional de Minería [ANM], s.f.b, p. 1)

5.4.4.1 Extracción. Consiste en la explotación de recursos naturales por medio del aprovechamiento de depósitos superficiales o la excavación del subsuelo, de allí se seleccionan minerales como oro, cobre, diamante, arcilla, cemento entre otros, para su comercialización.

En cuanto a las tecnologías de extracción utilizadas en la minería de oro se pueden clasificar principalmente por el lugar donde se encuentra el mineral, es decir, en la superficie a cielo abierto que generalmente suelen ser aluviones (depósitos aluviales) y subterráneas que se encuentran en vetas o yacimientos primarios. En la **Tabla 2** se presenta un resumen de estas tecnologías (Colorado et al., 2020).

5.4.4.2 Transporte. Esta actividad comprende el desplazamiento del material desde su extracción para el sitio de almacenamiento o acopio, para su preparación para las siguientes fases.

Tabla 2 *Tecnologías de Extracción de Oro*

TIPO	CARACTERÍSTICA	TECNOLOGÍA UTILIZADA	PROCESO
POR ALUVIÓN	Debido a procesos geológicos de millones de años, se encuentran depósitos aluviales con minerales de oro.	Motobombas	Concentración gravimétrica (bateo) (muy antiguo)
		Monitoreo de agua para desmoroneo de material	Amalgamación (Mercurio) + Sopletes
		Dragas	
		Retroexcavadoras	Destilación (beneficio - separación amalgama)
		Buldóceres	
POR VETA (YACIMIENTO S PRIMARIOS) O FILÓN	El oro suele encontrarse en depósitos subterráneos.	Porras (almadanas) - Trituración	Trituración
		Trituradoras mecanizadas	Molienda (Trituración secundaria (molienda))
		Molino de pisones	Amalgamación (Mercurio) + Hornos
		Circuitos semi-cerrados con piscinas o tanques de sedimentación	Cianuración (limpieza residual, arenas y lodos) Hg

Nota. El mercurio se prohibió a partir del 18/07/2018 con Ley 1658 de 2013. Adaptado de *Minería de Oro: tecnologías de extracción, ventajas y efectos*, por Colorado et al., 2020, <https://repository.usc.edu.co/handle/20.500.12421/4953>

5.4.4.3 Procesamiento o Transformación de Minerales y Beneficio. Muchos de los metales que se utilizan en las actividades humanas, no se encuentran libres o puros en la naturaleza, regularmente existen acompañados de otros compuestos o elementos orgánicos e inorgánicos, y para ello es necesario elaborar estudios metalúrgicos donde se define el proceso de extracción que permite la máxima recuperación del metal optimizando tiempos y costos (Servicio Geológico Mexicano [SGM], 2017) en este estudio se define lo que se conoce como el proceso de beneficio y transformación del metal.

El beneficio de oro es el proceso o conjunto de procesos que permiten separar los metales de valor (entre ellos el oro) de los metales y/o minerales que no se consideran valiosos. Estos procesos se encuentran los siguientes:

- Lavado: Eliminación de lodos y materia orgánica.
- Trituración: Reducción del tamaño de partículas de la roca que fue extraída de la mina.
- Molienda: Disminución del tamaño de partículas relativamente gruesas dejadas por la trituración.
- Homogeneización: Mezcla del material que proviene de la molienda para compensar las variaciones en el tamaño de las partículas y su composición química.
- Clasificación: Separación de la mezcla en diferentes proporciones en función del tamaño de partícula.
- Concentración: Separación del metal de valor, este se puede realizar de tres formas; gravimétrica (diferencia de densidades del material a separar, se usa grandes volúmenes de agua), flotación (reactivos para la separación del metal y magnética (atracción de metales hacia campos magnéticos).

5.4.5 Fundición

Proceso pirometalúrgico mediante el cual un metal es llevado del estado sólido al líquido.

5.4.6 Refinación

Proceso de purificación de un metal, durante el cual se eliminan las impurezas presentes, por métodos fisicoquímicos, eléctricos o una combinación de éstos.

5.4.7 Comercialización

En minería, compraventa de minerales o de cualquier producto resultante de la actividad minera.

5.4.8 Cierre y Abandono

La fase de abandono del Ciclo Minero durante la cual tiene lugar la disminución gradual de la producción, la elaboración del plan de cierre de la mina, el retiro de los equipos mineros, la disposición de activos y excedentes, el cierre y la restauración de las excavaciones mineras, y las actividades para la prevención y la mitigación de los impactos ambientales por el cierre de la operación. (Agencia Nacional de Minería [ANM], 2021, p. 1)

El cierre de una mina se presenta cuando los márgenes de rentabilidad no son los adecuados por los bajos tenores o agotamiento de las reservas que no la hacen competitiva con otras minas.

5.5 ¿Qué es el cianuro?

El término "cianuro" se utiliza para referirse a una serie de familias de compuestos químicos inorgánicos que constan de un átomo de carbono en el estado de oxidación +2 y un átomo de nitrógeno en el estado de oxidación 3, enlazados mediante un triple enlace con carga negativa, (Public Health Statement Cyanide, 2006). Los compuestos del cianuro pueden ser productos químicos artificiales y/o naturales que pueden encontrarse en más de 2000 fuentes, esto incluye a varias especies de insectos, bacterias, algas, hongos y plantas.

En la naturaleza se encuentran presentes en bajas concentraciones, por ejemplo, en muchos insectos y plantas, entre las que se incluyen una amplia variedad de especies vegetales. El cianuro se encuentra en la naturaleza, en algunas plantas y frutos como almendras, albaricoques, bambúes, frijoles germinados, cerezas, aceitunas, papas, sorgo, soya, y nueces, las cuales de benefician porque este les brinda protección contra los depredadores. A continuación (**Tabla 3**), se muestran las concentraciones.

Tabla 3 Concentraciones de cianuro en algunas plantas

Especie de plantas	Concentración (mg/kg)
Yuca	
Hojas	377-500
Raices	138
Raices desecadas	46-100
Punta de bambú	Máx. 8000

Especie de plantas	Concentración (mg/kg)
Porto blanco (Birmania)	2100
Almendra (amarga)	280-2500
Sorgo (planta joven)	Máx.2500
Puré	81

Nota. Adaptado de *Cianuro: Toxicidad y destrucción biológica*, por Guerrero, 2018, <http://www.researchgate.net/publication/258499252>

Este compuesto también está presente en el humo del cigarrillo, en el proceso de combustión de los vehículos, y sale por los escapes de estos. En una escala industrial, está presente en los procesos que exigen altas temperaturas y presiones, donde combinan gas natural y amoníaco produciendo cianuro de hidrógeno (HCN) gaseoso, luego se combina con hidróxido de sodio (NaOH) generando el cianuro de sodio (NaCN) (Capac Alarcón, 2016).

5.5.1 Clasificación del cianuro

El cianuro químico se clasifica en función del grado de solubilidad, por lo que se puede presentar libre, simple (fácil soluble y relativamente insoluble), en complejos débiles y complejos moderadamente fuertes y fuertes (Gómez Leiva, 2012) y de estos, el complejo más difícil de remover es el cianuro libre debido a que no se asocia con otras sustancias fácilmente.

Según Capac Alarcón (2016), el cianuro puede clasificarse en los siguientes elementos.

- Cianuro Total (TCN): El cianuro total aglomera el cianuro libre, cianuro simple y todos los cianuros complejos que son estables y más amigables con el medio ambiente.
- Cianuro libre: Es el término utilizado para describir tanto el ion de cianuro CN^- como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución. El pH es uno de los parámetros con el cual se puede cuantificar la concentración de estos, generando una relación inversa entre CN^- y HC. Como se observa en la **Figura 5** con valores de pH menores o iguales a 8, el cianuro libre está presente como HCN altamente tóxico y mortal. Cuando el pH es mayor a 10.5, el cianuro libre se presenta como CN^- , el cianuro libre se encuentra en proporciones iguales de HCN y CN^- para un pH de 9.4 aproximadamente en un tiempo inicial dado que al pasar el tiempo el HCN se evapora en el ambiente.

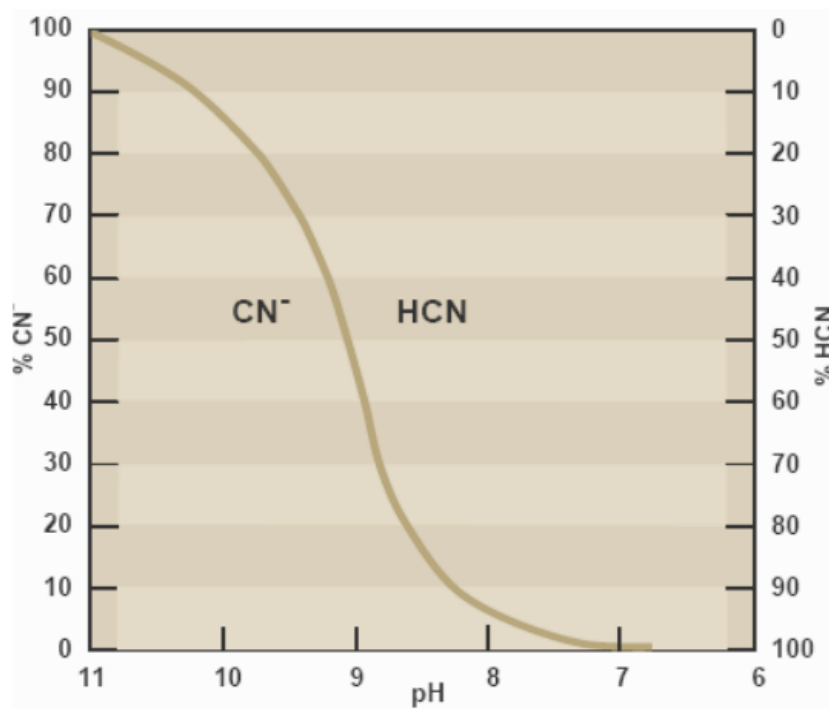


Figura 4. Relación entre HCN y CN a 20°C en función del pH

Nota. Adaptado de *Recuperación de oro de la solución Barren proveniente del proceso CIP mediante un sistema de columnas*, por Capac, 2016, <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/2623/IMcaalrc.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Compuestos simples de cianuro: Los cianuros simples se definen como las sales de ácido cianhídrico (KCN y NaCN, etc.), los cuales se disuelven completamente en soluciones produciendo cationes alcalinotérreos libres y aniones cianuros”
- Compuestos complejos de cianuro: son los compuestos químicos que presentan la mayor cantidad de enlaces ligados con el catión central de este, por ende presentan una mayor estabilidad y es difícil que se degrade en cianuro libre por esta razón, no generan un gran impacto al ambiente o cero impacto.

En la **Figura 5** se presenta un esquema que resume lo mencionado anteriormente.

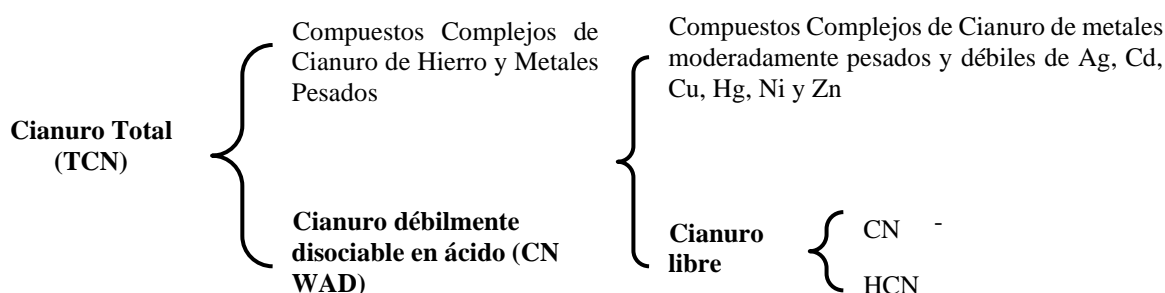


Figura 5. Clasificación de cianuros

Nota. Adaptado de *Overview of cyanide treatment methods*, por Botz, 2014, <http://www.botz.com/MEMCyanideTreatment.pdf>

5.5.2 Rutas de contaminación del medio ambiente con cianuro

El proceso de extracción o beneficio de oro consume grandes cantidades de cianuro, que se deben principalmente a la oxidación del cianato, a la volatilización del cianuro como gas de ácido cianhídrico (HCN), a la complejación con metales como cobre, hierro y zinc o por la reacción con el azufre para la formación del tiocianato. El cianuro acumulado en relaves mineros se degradará mediante reacciones naturales, y en el largo plazo, solo estarán presentes las formas menos tóxicas y fuertemente asociadas. En la **Figura 6** se presenta un resumen de las formas en las que el cianuro puede llegar al medio ambiente.

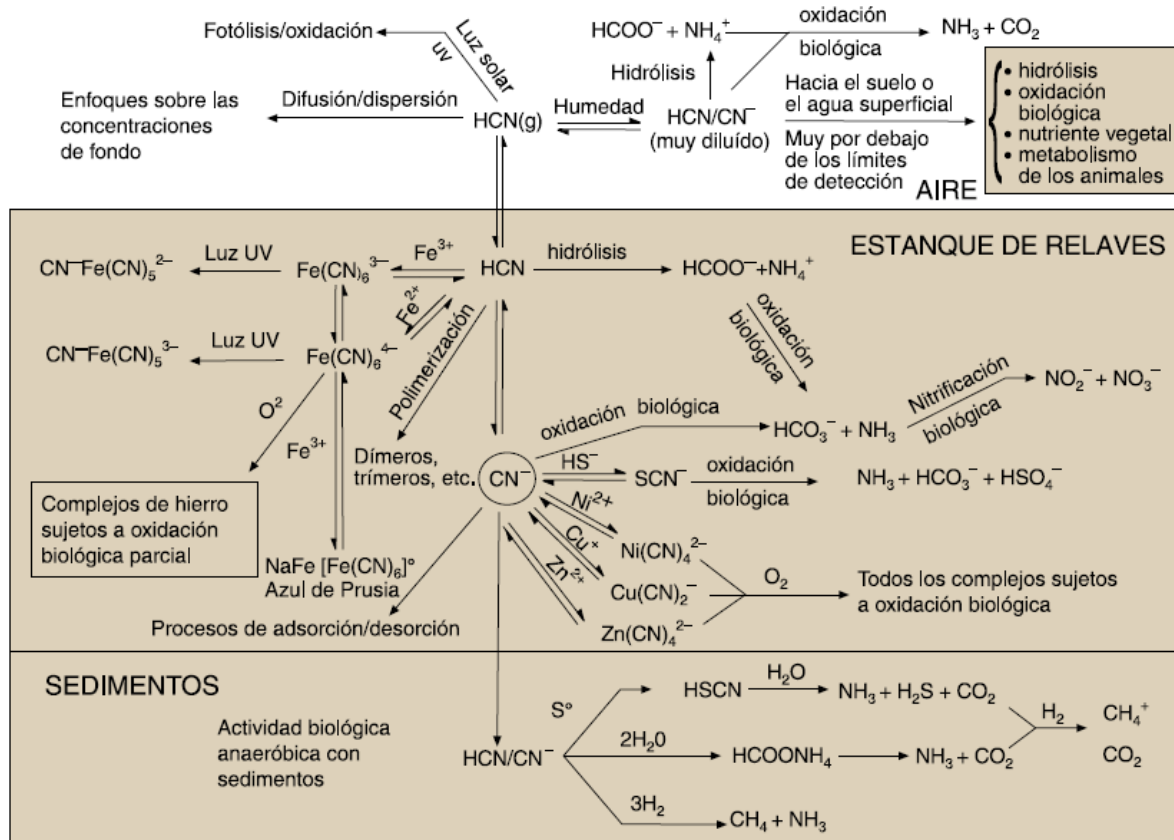


Figura 6. Atenuación y migración del cianuro en el ambiente

Nota. Adaptado de *Tratamiento de residuos de cianuración*, por A. Smith y T. Mudder, 1991, Mining Journal Books

5.6 Relaves mineros

En la industria minero-aurífera, principalmente la subterránea establece que el beneficio y la transformación del oro, dependen de grandes cantidades de agua con agentes adicionales, que permitan ejecutar la lixiviación del oro. Sin embargo, en este proceso se generan diferentes tipos de residuos, denominados “relaves”, “colas” (en inglés *tailings*) en grandes cantidades.

Los relaves tienen diferentes tipos de composición, que están en función del origen y el método de beneficio, con una concentración alta de metales pesados como el Níquel (Ni), Cobre (Cu), Arsénico (As), entre otros, que resultan contraproducentes para la salud humana (Escobar Durango, 2022).

Los relaves son utilizados para los desechos que quedan luego del proceso de extraer el metal del mineral bruto. Estos residuos carentes de valor económico, pueden presentar un gran

riesgo ambiental (vertimiento, fugas y muerte de fauna) para los ecosistemas y las comunidades aledañas, como se muestra en la **Figura 7**. (Cevallos Álvarez & González Guzmán, 2022)

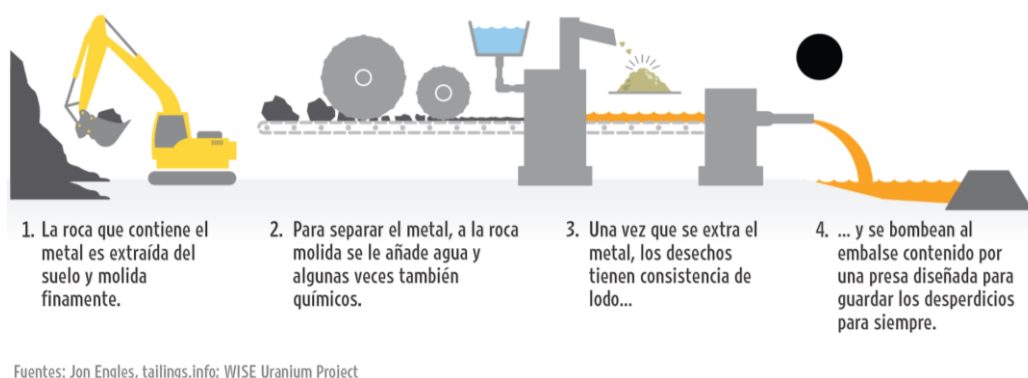


Figura 7. Esquema del proceso de formación de una presa de relave

Nota. Adaptado de *Las presas de desechos de las mineras crecen en tamaño y en riesgos*, por P.Kiernan, 2016, <https://www.wsj.com/articles/las-represas-de-las-grandes-mineras-crecen-en-tamano-y-en-riesgos-1459790091>

5.7 Depósitos de relaves mineros

De acuerdo con el Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile, los relaves se pueden clasificar de diferentes tipos, esto de acuerdo con la cantidad de agua que acompaña a este, así como la altura de la estructura, y la lámina de agua que retiene (Cevallos Álvarez & González Guzmán, 2022). Entre estos se distinguen cinco tipos de relaves principales:

- **Tranque de Relave:** Es aquel depósito, donde las partículas más gruesas del relave forman un muro compactado.
- **Embalse de relave:** Es el depósito donde el muro de contención está construido con material propio de la zona (tierra y rocas aledañas) y se encuentra impermeabilizado en el coronamiento y en su talud interno.
- **Relave de espesado:** Es un depósito, cuya superficie es sometida a un proceso de sedimentación por medio de un equipo denominado “espesador”. El objetivo del equipo es retirar el agua de manera significativa, para que pueda ser devuelta a los procesos en forma de aguas recirculadas.
- **Relave de filtrado:** Es un depósito que contiene menos agua que el relave espesado, gracias a un proceso de filtración al suelo.

- Relave en pasta: Corresponde a una mezcla de agua con sólidos, que contiene abundantes partículas finas y un bajo contenido de agua.

5.8 Proceso de Cianuración

El proceso de cianuración es el más utilizado en la industria extractora de minerales como es el oro y plata, para este proceso se utiliza oxígeno el cual se encuentra disponible en el medio ambiente y actúa como oxidante y al ion CN^- como agente complejante, este método consiste en que el oro y la plata se separen y se disuelvan en la solución acuosa de cianuro de sodio o de potasio, para mayor facilidad, logrando así tener las condiciones oxidantes favorables (Salinas et al., 2004).

Este método de extracción del mineral genera una solución líquida de oro que luego es filtrada en las celdas de lixiviación, se transporta a las otras celdas, para evitar la contaminación de los efluentes, al final el oro es extraído de la solución y el sobrante de esta mezcla es descargado a la fuente hídrica con un previo tratamiento para degradar la sustancia cargada con cianuro. En esta sustancia se puede encontrar el cianuro en diferentes formas como es: cianuro libre (CN^-) y los complejos cianurados metálicos del cobre y zinc, que conforman el cianuro débilmente dissociable en ácido ($CN WAD$). Estos complejos son altamente tóxicos para los animales, plantas y para el hombre (Díaz Inocente & Condori Ccoillo, 2009).

5.8.1 Cianuración química y electroquímica

La cianuración o disolución de oro es definida comúnmente por la reacción química conocida como la ecuación de Elsner ($4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \Rightarrow 4NaAu(CN)_2 + 4NaOH$), y representa una reacción electroquímica (zona catódica), mientras los iones del metal son acomplejados en la zona anódica, formando el complejo soluble tetracianoaurato (Vargas O, 2016). De acuerdo con esta reacción, cuando se tiene bajas concentraciones de cianuro, la velocidad de disolución depende directamente de este parámetro. A altas concentraciones, la velocidad de disolución depende del oxígeno (Deschênes, 2005).

5.8.2 *Cianuración con minerales de sulfuro*

La adición de minerales de sulfuro como el rejalgar (ácido acetilsalicílico o aspirina, AsS), la pirrotita (Sulfuro Ferroso, FeS), la calcopirita (Sulfuro de Cobre y Hierro, CuFeS₂), la piritita (Sulfuro de Hierro, FeS₂) y la Arsenopirita (Sulfuro de Hierro y Arsénico, FeAsS), en el proceso de cianuración de oro, produjeron reducciones significativas en dicho proceso. Los impactos negativos se manifestaron en el siguiente orden: rejalgar>pirrotita>calcopirita. El azufre lixiviado al disolver arsenopirita y piritita formó una capa parcial de sulfuro en las superficies de oro expuestas. Ante largos tiempos de cianuración o concentraciones más altas de los minerales adicionados, se ha encontrado que la arsenopirita y la piritita son perjudiciales para la lixiviación de oro.

La adición de nitrato de plomo genera una aceleración significativa en la disolución del oro, incluso en presencia de concentraciones relativamente altas de rejalgar, pirrotita y calcopirita. Aunque adicionando oxígeno se mejora efectivamente la lixiviación en presencia de minerales sulfurados, no reemplaza al nitrato de plomo en términos de eficiencia. El oxígeno demostró ser ineficaz en términos de mejorar la lixiviación de oro en presencia de rejalgar.

5.9 **Proceso de Detoxificación**

El cianuro retenido en los relaves mineros, se convierte en desechos sólidos peligrosos por su toxicidad, amenazando el medio ambiente. La detoxificación es el proceso mediante el cual se logra eliminar el cianuro presente en las aguas de estos relaves, y estos procesos pueden ser degradación natural, acidificación, oxidación de cloruro alcalino (cloración alcalina), oxidación de dióxido de azufre, ozono, oxidación de peróxido de hidrógeno, oxidación de dióxido de azufre (INCO SO₂/Aire) y precipitación de Hemlo/Golden Giant (Sulfato de hierro y cobre), acidificación-volatilización-regeneración (AVR), adsorción de carbón activado, intercambio iónico, fotooxidación, oxidación electrolítica y oxidación bacteriana. Los estudios sobre estos métodos físicos, químicos, biológicos, y la combinación de los mismos indican que la eliminación o recuperación del cianuro no se da de forma completa en los cianuros residuales (Dong et al., 2021).

En los estudios realizados se reporta que existen factores que influyen en la detoxificación de los relaves como es el pH, la temperatura, la concentración de cianuro y el

método a utilizar para la degradación de este. Por lo que, para tener la mejor degradación, estos factores deben considerarse (Emerson et al., 2019).

6 Bases legales

Considerando las discusiones alrededor del cambio climático que surgieron luego de la década de los 60 surgieron términos como desarrollo sostenible, gases de efecto invernadero, contaminación atmosférica y gestión del recurso hídrico, que generaron que las políticas estatales consideren en su estructuración la regulación y penalización a las industrias responsables de los vertimientos de residuos tóxicos al medio ambiente.

Los vertimientos de las aguas de relaves mineros están regulados por estándares internacionales y las regulaciones o normas de cada país deben ser constantemente comparadas con éstos para mejorar la gestión de vertimientos por parte de las industrias mineras. Las normas que existen en Colombia para este aspecto son:

- **Resolución 699 de 2021:** Mediante la cual se fijaron los parámetros y valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales de Aguas Residuales Domésticas Tratadas (ARD-T) al suelo.
- **Resolución 299 de 2018:** Nacional de Minería; y Programas de Trabajos y Obras Complementarios (PTOC) de los Subcontratos de Formalización Minera, obras de relaves y diseños.
- **Decreto 1076 de 2015 Artículo 2.2.3.3.5.1.** Requerimiento de permiso de vertimiento.
- **Resolución 0631 de 2015 Artículo 10°** Parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas (ARnD) a cuerpos de agua superficiales por actividades mineras. VALOR MÁXIMO PERMISIBLE 1 mg/L.
- **Ley 1382 de 2010:** Por la cual se modifica la ley 685 de 2001 el código de minas. La cual pretendía la modernización de la industria minera y se establecía estándares claros respecto al manejo de residuos. Sin embargo, esta ley fue declarada inexecutable por la Corte Constitucional entrando en vigencia nuevamente la ley 685 del 2001.

- **Resolución 2115 de 2007 Artículo 5º.** Características químicas de sustancias que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana. Las características químicas del agua para consumo humano de los elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias que al sobrepasar los valores máximos aceptables tienen reconocido efecto adverso en la salud humana, deben enmarcarse en los valores máximos aceptables. VALOR MÁXIMO PERMISIBLE 0.05 mg/L.
- **Ley 685 de 2001:** Código de Minas: Programa de Trabajos y Obras de Explotación (PTO), obras de relave y diseños.
- **Decreto 883 de 1997:** Por el cual se regulan de manera general algunas actividades y se define un instrumento administrativo para la prevención o el control de los factores de deterioro ambiental.
- **Ley 55 de 1993** Por medio de la cual se aprueba el "Convenio No. 170 y la Recomendación número 177 sobre la Seguridad en la Utilización de los Productos Químicos en el trabajo", adoptados por la 77a. Reunión de la Conferencia General de la O.I.T., Ginebra, 1990. ALMACENAMIENTO EN EL TRABAJO.
- **Constitución Política de Colombia de 1991 Artículo 79:** Todas las personas tienen derecho a gozar de un ambiente sano. La Ley garantizará la participación de la comunidad en las decisiones que puedan afectar. Es deber del Estado proteger la diversidad e integridad del ambiente, conservar las áreas de especial importancia ecológica y fomentar la educación para el logro **de estos fines**.
- **Ley 2811 de 1974:** Por el cual se dicta el Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente.

7 Objetivos

7.1 Objetivo general

El presente documento tiene como objetivo general estudiar las alternativas de los métodos de remoción del cianuro presente en los efluentes de los relaves de las minas auríferas, que permitan la disminución de las concentraciones de este compuesto para el cumplimiento de la normatividad actual vigente.

7.2 Objetivos específicos

Para lograr el objetivo principal, se desarrollan una serie de actividades que componen a los objetivos específicos, y estos se listan a continuación:

1. Describir los métodos de detoxificación utilizados en los relaves mineros a partir de un análisis bibliométrico comparando los métodos empleados en la industria aurífera.
2. Analizar la eficiencia de la remoción del cianuro para cada uno de los métodos más aplicados.
3. Proponer combinaciones de los diferentes métodos de detoxificación que permitan la remoción eficiente del cianuro en los efluentes de los relaves de las minas auríferas.

8 Metodología

Para ejecutar los objetivos planteados en el numeral anterior se realizarán una serie de actividades en función de los objetivos planteados, las cuales se describen a continuación y que se resumen en la **Figura 8**.

Para ejecutar el objetivo específico 1, se realizarán las siguientes actividades:

- Elaboración y/o presentación de esquema descriptivo del proceso de extracción de oro, resaltando cuál es la fase del objeto de estudio.
- Análisis bibliométrico con herramientas informáticas como VOS Viewer sobre los temas adyacentes de los métodos de detoxificación utilizados en los relaves mineros, consulta en Base de datos: *Dimensions, Web of Science, Scopus o Scimedirect*.
- Redacción de la descripción de los resultados encontrados con el análisis bibliométrico, resaltando la distribución (autor, palabra clave, tipo de método, eficiencia, entre otros).
- Construcción de cuadro comparativo que contenga mínimamente los siguientes campos:

Método	Compuesto	% Remoción	Tiempo
--------	-----------	------------	--------

- Elaboración de carta para solicitar información a empresas mineras auríferas y laboratorios sobre de la caracterización fisicoquímica en el afluente y efluente del proceso de detoxificación de acuerdo con la Resolución 0631 de 2015. Además, se

debe recopilar el método de cianuración o lixiviación utilizado, método de detoxificación, compuestos utilizados para la detoxificación, así como la concentración de estos y el tiempo de acción o retención hidráulica, concentración de cianuro total y/o libre en el afluente y efluente del proceso de detoxificación.

- Realizar análisis estadístico de la revisión bibliográfica anterior para determinar los métodos más usados y su eficiencia.
- Para ejecutar el objetivo específico 3, se realizarán las siguientes actividades:
- Recopilación de las experiencias para conocer las condiciones fisicoquímicas que permitan la implementación eficiente de los métodos de detoxificación.
- Propuesta de un tren de tratamiento de detoxificación.

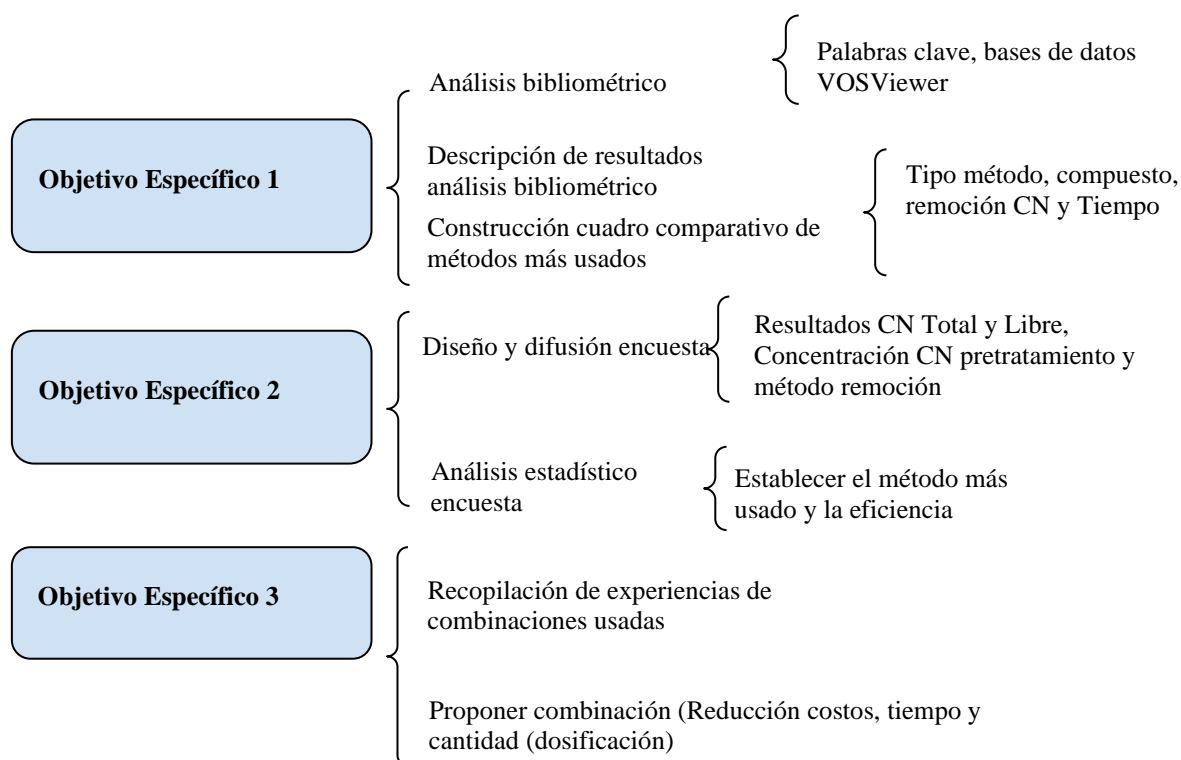


Figura 8. Resumen de objetivos específicos

9 Resultados y análisis

9.1 Esquema proceso de industria minero-auríferas

En la **Figura 9** se muestra un esquema general del proceso minero y se describen los procesos de detoxificación más utilizados en la industria minera.

Es importante mencionar que el enfoque de este trabajo se concentra en las aguas residuales procedentes del proceso de cianuración (lixiviación y adsorción) este material es conducido a los relaves, donde se realiza la detoxificación con los diferentes métodos planteados.

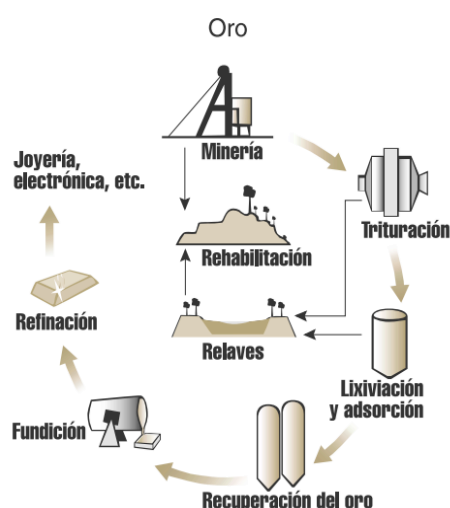


Figura 9. *Procesos típicos de la industria minería-aurífera*

Nota. Adaptado de *The management of cyanide in gold extraction the management of cyanide in gold extraction*, por M. Logsdon, 2001, <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.502.6034&rep=rep1&type=pdf>

9.2 Análisis bibliométrico con VOS Viewer

Para utilizar la herramienta VOSViewer, es necesario ingresar los datasets asociados a la búsqueda requerida, por lo que se generó una revisión en la base de datos *Dimensions* por medio de ecuaciones que se refieren a los procesos de detoxificación, arrojando datos por publicaciones y por datasets, como se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4 *Búsqueda de la base de datos Dimensions (A Noviembre de 2022).*

Ecuación	Base de datos	Resultados publicaciones	Resultados Datasets
Mine & gold & tailings	Dimensions	1.079	685
Mine & tailings	Dimensions	8.309	1.167
Cyanide & detoxification & mine tailings	Dimensions	7	0
Detoxification & cyanide	Dimensions	603	5
Efficiency & detoxification & cyanide & mine	Dimensions	4	0
Transformation & gold	Dimensions	5.794	1.328
Chemicals & tailings	Dimensions	3.902	642
Chemical processes & tailings	Dimensions	600	608
Destruction & cyanide	Dimensions	444	1
Removal & cyanide	Dimensions	2046	15
Cyanidation & gold	Dimensions	882	2

Según la **Tabla 4** se puede observar que las ecuaciones de búsqueda que relacionan al cianuro (cyanide) con los procesos de eliminación, reducción o eliminación de este con la cianuración (detoxification, cyanidation, destruction) presentan resultados en los datasets muy pequeños, inclusive no tienen.

Aun así, los datos anteriores se ingresaron al programa de VOSViewer, con el que se generan los mapas de búsqueda por (autores, organizaciones, países, documentos, fuentes-*revistas*, palabras clave, referencias citadas, autores citados o fuentes-*revistas* citada), debido a las limitaciones encontradas en la búsqueda, no se pudo construir una red adecuada para el análisis, ya que se tienen menos de 1500 datasets.

Estos resultados no permiten realizar el mapeo científico en el programa VOSViewer con el cual se pueden construir, analizar y visualizar las redes bibliométricas, es por ello que se replantea este objetivo, limitándose a una búsqueda manual en diferentes bases de datos como

Scopus, *ScienceDirect* y *Dimensions* de artículos y demás documentos, para conocer y determinar los diferentes procesos de detoxificación de los relaves mineros.

9.3 Métodos de degradación o detoxificación de cianuro

El gremio minero ha empleado diferentes procedimientos para disolver el cianuro, como métodos físicos, adsorción, complejización y oxidación. Estas herramientas pueden generar la separación o destrucción del cianuro, aunque estos también pueden degradarse de forma natural (luz ultravioleta y calor).

La separación de la sustancia tiene como objetivo el aglutinamiento del cianuro, y la degradación de este, en una menor proporción tóxica para el medio ambiente y la salud humana. Es por ello que la destrucción o degradación en general es la inestabilidad del triple enlace de carbono-nitrógeno, provocando la destrucción del cianuro y producción de especies no tóxicas o menos tóxicas que comúnmente requieren métodos de oxidación (Vidal-Tovar et al., 2019). El tratamiento de degradación se define como detoxificación.

El objetivo principal de realizar un proceso de degradación o detoxificación del cianuro, es el de reducir las concentraciones de cianuro libre que no resulten peligrosos para los seres vivos, y que su organismo pueda asimilarlos de una mejor manera. De acuerdo con Gaviria (2006), Kuyucak (2013), Botz (2014), Vidal et al. (2019) y Dong et. al (2021) estos procesos se pueden clasificar de acuerdo como se observa en la **Figura 10**.

Se puede observar que existen varios métodos que permiten la detoxificación de las aguas provenientes del proceso de cianuración, estos se describen a continuación a partir de Kuyucak (2013).

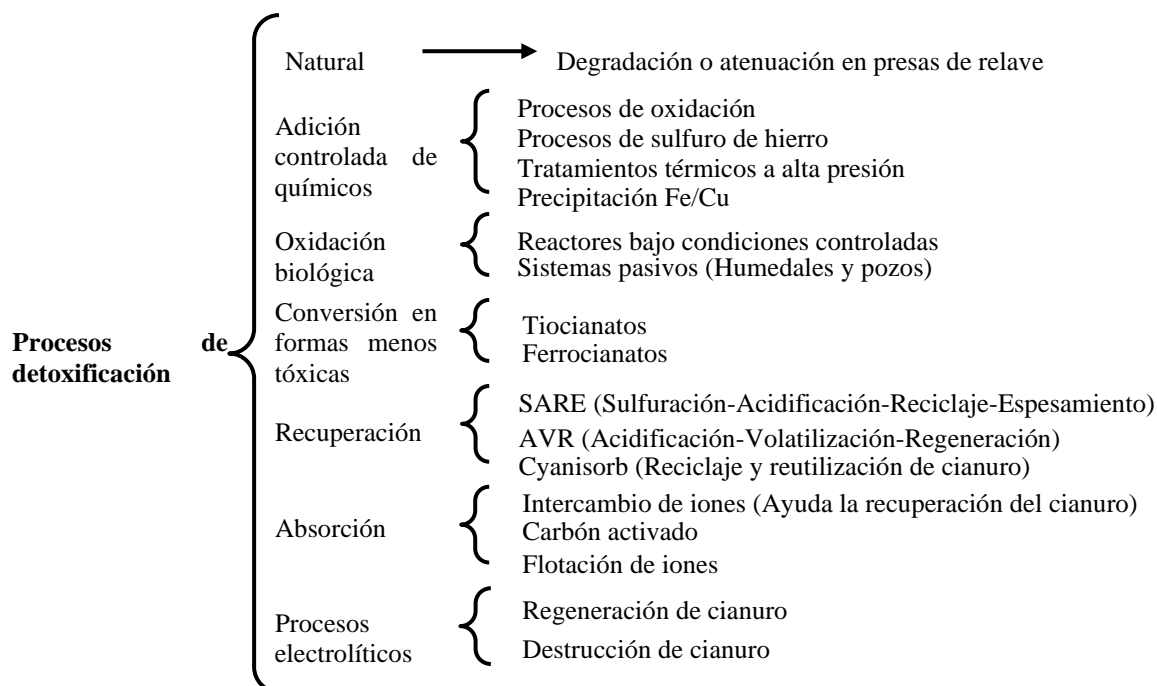


Figura 10. *Procesos de detoxificación de cianuro en efluentes y relaves mineros*

Nota. Adaptado de *Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes*, por Kuyucak, 2013, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S089268751300188X?via%3Dihub>

9.3.1 Natural

Se da por medio de la degradación natural haciendo uso de la inmovilización del agua contaminada con cianuro, esta es retenida por períodos largos y allí resulta la combinación de procesos fisicoquímicos y biológicos naturales, donde se incluyen la volatilización, la fotodescomposición, la oxidación química, la oxidación microbiana, la precipitación química, la hidrólisis y la precipitación sobre sólidos.

9.3.2 Volatilización

La volatilización se considera la más importante debido a que es la mezcla natural del agua por la acción del viento y las corrientes de convección provocadas por la diferencia de temperatura entre el agua del estanque y el aire, induce al proceso de volatilización del cianuro, en ácido cianhídrico (HCN). Con el tiempo, el pH es reducido por la absorción natural del dióxido de carbono al aire y por la adición de agua de lluvia ácida, el pH de los lixiviados en el

relave cae entre 10.5 a menos de 9.0 provocando un cambio en el equilibrio CN/HCN, favoreciendo la liberación de HCN y su posterior volatilización como gas cianhídrico.

9.3.3 Oxidación (por UV y microorganismos)

La radiación UV desestabiliza a los complejos de hierro-cianuro en los tanques de relave, que por acciones de fotólisis y fotocátalisis se puede presentar la degradación de Ferricianuro a Ferrocianuro. Estos procesos dependen estrechamente del pH del agua.

9.3.4 Biodegradación

El cianuro se degrada a amoníaco (NH_3) por acción de microorganismos en condiciones aeróbicas, y luego se oxida a nitrato (NO_3^-). La eficacia de este proceso se limita a concentraciones de cianuro de hasta 200 ppm. Aunque la degradación biológica también ocurre en condiciones anaeróbicas, las concentraciones de cianuro mayores que 2 ppm son tóxicas para estos microorganismos.

La eliminación del cianuro por medios naturales puede producir efluentes aceptables en algunos casos, pero no puede producir una calidad de efluente final adecuada para la descarga, por lo que los procesos naturales generalmente son utilizados como paso intermedio para la eliminación parcial del cianuro antes del tratamiento químico.

9.3.5 Adición controlada de químicos

La baja cantidad de remoción por medio de procesos naturales ha llevado a la implementación de métodos químicos cuyos mecanismos más utilizados son la oxidación del cianuro, la conversión a formas menos tóxicas y la hidrólisis. A continuación, se describen los métodos más utilizados.

9.3.6 Procesos de oxidación

- Cloración Alcalina

La cloración alcalina destruye las formas de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil (CN WAD) para pH de 10.5 a 11.5, excepto los complejos de cianuro o con trazas metálicas debido a la estabilidad química y a la oxidación del cloro en condiciones alcalinas. Aun cuando

el proceso puede destruir el tiocianato, es principalmente efectivo en cianuro libre y donde hay altas concentraciones de cianuro. El cloro se suministra, en forma líquida, como hipoclorito sódico, hipoclorito cálcico en forma sólida y como cloro gaseoso. El cloro y el hipoclorito también pueden generarse electrolíticamente o *In situ* (Smith & Mudder, 1991)

Por su alto costo y además por la baja toxicidad del cianato, las agencias reguladoras aceptan que el proceso se realice solo en la etapa de cianato. El agua tratada puede requerir aireación para eliminar la toxicidad debida al cloro residual.

El manejo de cloro gaseoso representa problemas de seguridad. La toxicidad de los productos intermedios que se forman durante el proceso de cloración y el cloro residual son motivo de preocupación. Por lo tanto, en los últimos años ha ido disminuyendo el interés por utilizar el proceso de cloración alcalina y se han descubierto alternativas para la remoción del cianuro libre y complejos más eficaces que la cloración alcalina como el peroxígeno, el peróxido de hidrógeno, el ácido peroximonosulfúrico (ácido de Caro) y los persulfatos.

- Oxidación SO₂-Aire (INCO)

Este proceso fue desarrollado y patentado por la empresa canadiense Inco Metals Company en 1984. En este proceso se emplea la mezcla de dióxido de azufre (SO₂) y aire en presencia de cobre como catalizador y pH controlados entre 8-10, buscando oxidar las especies de cianuro libres y complejas (CN WAD). El SO₂ puede administrarse de forma gaseosa, como sulfito o metabisulfito soluble (Na₂S₂O₅). Este proceso reemplazó en varias industrias el proceso de cloración alcalina, por su capacidad de manejar los lodos con facilidad y eliminar el espesamiento total del cianuro, así como su capacidad de eliminar el hierro y/o los altos costos de los reactivos.

- Oxidación con Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂)

El H₂O₂ oxida el cianuro a cianato en presencia de un metal catalizador (Cu, Ag, V, Th) normalmente en concentraciones de 5 a 50 mg/L. La oxidación se realiza en una relación de 1.26 lb H₂O₂ por 1 lb CN, y está en función del tiempo de reacción disponible, los cianuros a tratar (libres, WAD o inertes), los productos deseados (cianato, o CO₂ y NH₃) y factores económicos. La reacción de este proceso se puede acelerar significativamente mediante la adición de carbón activado con cobre a la solución que contiene cianuro. La temperatura no tiene

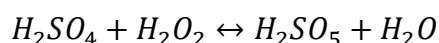
un efecto significativo en este proceso de degradación del cianuro, siendo un proceso adecuado para las aguas de relave.

Aunque el H_2O_2 puede oxidar y destruir el cianuro, este genera un producto residual como el amoníaco, que llega a las corrientes hídricas y pueden ser tóxico para los peces y por las dificultades de manejo causadas por su naturaleza peligrosa y razones económicas, no se usa con frecuencia.

- Oxidación con ácido peroximonosulfúrico

El peróxido de ácido sulfúrico (H_2SO_5) es conocido como Ácido de Caro pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1834 – 1910) quien fue el primero que lo preparó en 1898. Este ácido es un degradador de cianuro y es uno de los métodos más utilizados en la industria minera, se recomienda usar como alternativa del peróxido de hidrógeno cuando la tasa de oxidación del cianuro es grande.

Este ácido presenta un equilibrio formado a partir del peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, bajo la siguiente reacción:



Este producto tiene se caracteriza por tener ser una solución clara e incolora de una sola consistencia, la reacción es muy rápida liberando altas temperaturas entre los 110°C y 120°C aproximadamente.

Es por ello que el ácido permite degradar fácilmente el cianuro libre y complejo, este método debe tener unas condiciones de pH entre 10.5 y 11.5 para degradar con mayor facilidad este compuesto tóxico.

- Recuperación Intercambio iónico, adsorción con carbón activado, oxidación por ozono (ozonización) y catálisis con/sin luz solar (UV)

Varios de estos métodos tienen como objetivos recuperar y reciclar cianuro y otros compuestos y/o metales para reducir el costo del proceso de tratamiento.

El proceso de ozono es efectivo para reducir las concentraciones de cianuro a niveles bajos ambientalmente aceptables. Se muestra que los bajos costos operativos son la principal ventaja del proceso de destrucción de CN con ozono, donde el ozono es menos costoso que el

cloro o el hipoclorito de sodio. El proceso de ozonización también se ha combinado con radiación UV para el tratamiento de compuestos orgánicos halogenados.

La descomposición electrolítica, la ozonización, el carbón activado, el intercambio iónico (resinas adsorbentes capaz de unir complejos de cianuro metálico), la oxidación del peróxido de hidrógeno con o sin el uso de un catalizador y la adsorción de sulfuro ferroso y la hidrólisis térmica han mostrado potencial para el desarrollo.

Debido a que la regeneración técnica del carbón activado es difícil y costosa regeneración, la tecnología de adsorción no ha sido ampliamente utilizada (Crini, 2006). El uso de adsorción de carbón activado se ha combinado con otras tecnologías para cumplir con los estándares de calidad del agua, principalmente para la eliminación de iones metálicos y otros compuestos diferentes al CN.

Las técnicas de intercambio iónico no se han practicado ampliamente a pesar de los prometedores resultados obtenidos en varias plantas piloto. Las resinas de intercambio iónico presentan el potencial de reciclar el cianuro y generar ingresos a través de la venta del propio cobre.

9.3.7 *Proceso de Sulfuro de Hierro (FeS)*

La solución de purga estéril de desecho se trata mediante la adición de sulfuro ferroso (FeS) para eliminar los cianuros tanto libres como complejos. Las partículas de sulfuro ferroso insolubles finamente divididas se preparan en el molino haciendo reaccionar sulfato ferroso con sulfuro de sodio. La adsorción de cianuro en las partículas de FeS da como resultado la eliminación de cianuro. La reacción depende fuertemente del pH y requiere un pH de aproximadamente 7.5 y un tiempo de retención de 15 min. La relación FeS a cianuro se mantiene en 3 a 1. El sulfato ferroso también elimina el arsénico que se disuelve en el mineral. El paso de remoción de cianuro no se emplea para producir un efluente de calidad adecuada para cumplir con los límites de descarga de efluentes impuestos, sino que depende de una mayor remoción de cianuro por degradación natural en los estanques de relaves. Los parámetros regulados en el efluente de la balsa de relaves suelen estar por debajo de los límites objetivos de este proceso.

9.3.8 *Procesos de degradación térmica de Cianuro*

Los desechos sólidos o líquidos del proceso de lixiviación se tratan a altas temperaturas y presiones de forma continua o discontinua. La hidrólisis es el detonante de la destrucción del cianuro, teniendo lugar en una cámara de presión calentada a 450–470 °F y presiones de 600 psi, que aumentan significativamente la cinética de la hidrólisis, donde el OCN se convierte en amoníaco y bicarbonatos/carbonatos. El cianuro presente en las aguas de relave que contienen 100000 mg/L CN se pueden tratar para producir alrededor de 25 mg/L CN, el residual se trata con métodos convencionales como la ozonización u oxidación con H₂O₂.

9.3.9 *Procesos de precipitación de Fe/Cu*

La adición de hierro ferroso para formar ferrocianuro insoluble a un pH mayor a 10, es uno de los más utilizados y antiguos para detoxificar el cianuro libre, en este proceso, la presencia de tiocianatos inhibe de forma significativa la formación de complejos de cianuro con iones metálicos, impidiendo la remoción del cianuro a un nivel aceptable. Se han desarrollado varios procesos de desintoxicación de cianuro basados en los principios de la formación de precipitados de cianuro metálico insoluble (p. ej., ferrocianuro, cianuro de cobre), entre ellos el proceso Hemlo de la compañía canadiense Hemlo Gold Mines Inc.

El Proceso Hemlo hace reaccionar el agua sin tratar en una solución premezclada de sulfato cúprico y sulfato ferroso. Tras la adición de las aguas de relave, el hierro ferroso se oxida rápidamente y forma un precipitado de hidróxido férrico mientras que el ion cúprico se reduce simultáneamente al ion cuproso que elimina el cianuro libre como un precipitado de cianuro cuproso insoluble. La eliminación del cianuro libre provoca la disociación de los complejos de cianuro de cobre, níquel y zinc, lo que da como resultado una mayor eliminación del cianuro como cianuro cuproso y los metales como el cobre, níquel, zinc, antimonio y molibdeno se precipitan de la solución con el hidróxido férrico formado inicialmente.

El sulfato férrico se agrega en el segundo paso para asegurar la precipitación completa de los metales. Debido a la acidez del reactivo férrico, se agrega cal para controlar el pH a 4. El ferrocianuro se precipita de la solución como ferrocianuro cúprico. Una etapa final de "pulido" ocurre en el tercer paso, donde se agrega peróxido de hidrógeno a pH neutro. El lodo espesado

se desecha en la presa de relaves. El proceso Hemlo puede generar un efluente tratado que contiene menos de 0,5 mg/L de iones metálicos y cianuro totales.

9.3.10 Oxidación biológica

La oxidación biológica se da por medio de varios microorganismos (bacterias, hongos) ya que estos poseen unas enzimas que tienen la capacidad de degradar cianuro y complejos de este, incluidos los complejos de cianuro de hierro, en compuestos menos tóxicos como nitrógeno, ácido fórmico y formamida. Los microorganismos pueden utilizar compuestos de cianuro como fuente de carbono y nitrógeno para su propio crecimiento.

- Reactores bajo condiciones controladas (activos)

La degradación del cianuro puede ocurrir tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas. El proceso de oxidación aeróbica produce amoníaco y tiene lugar cuatro tipos de reacciones enzimáticas que incluyen sustitución/adición, hidrólisis, oxidación y reducción. La enzima hidratasa degrada el cianuro a formamida, que luego es hidrolizada por la enzima amidasa en NH_4 y ácido fórmico. La vía de reacción y la cinética del proceso pueden verse afectadas por las condiciones aeróbicas o anaeróbicas, y los nutrientes (carbono como el azúcar), el nitrógeno, la levadura, el pH, el oxígeno y la temperatura. Los microorganismos tienden a formar una biopelícula sobre el material en aplicaciones de reactores donde las reacciones de oxidación en los complejos de cianuro metálico y tiocianuro se dan con las *Pseudomonas sp.*

Los procesos biológicos activos no son habituales para el tratamiento de aguas de relave con contenido de cianuro. Los lodos estériles de los relaves representan un ambiente desfavorable para las bacterias y puede ocurrir una reducción de la actividad bacteriana si el cianuro y los metales tienen altas concentraciones. La aplicación del proceso biológico es más exitosa para aguas de estanques de relaves donde las concentraciones de cianuro y metal son relativamente bajas debido a la degradación y dilución natural. Los procesos biológicos suelen descartarse en países de clima frío.

- Sistemas pasivos (humedales y pozos)

A pesar de requerir un tiempo de retención prolongado, grandes áreas de implantación y climas más cálidos, los métodos pasivos son alternativas rentables a otras tecnologías de

tratamiento convencionales y emergentes porque su operación a menudo no requiere energía externa, productos químicos, operadores ni mantenimiento de rutina.

Los humedales pueden contener un tren de estanques de sedimentación, humedales aerobios (flujo superficial) y anaeróbicos (flujo subterráneo) y un sistema de pulido/filtración. Los humedales a menudo están plantados con vegetación acuática.

Los humedales anaeróbicos pueden contener un sustrato orgánico o una mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos como estiércol, paja, aserrín, piedra caliza. En los procesos de los humedales, el amoníaco producido por microorganismos aerobios como *Pseudomonas*, *Thiobacillus sp*, *Bacillus sp*, *Arthrobacter sp*, *Paracoccus sp*, *Micrococcus spand*, *Neissarie sp*, crea un entorno rico en nutrientes que promueve el crecimiento microbiano y, posteriormente, la absorción y adsorción, produciendo fenómenos de conversión y/o precipitación de cianuro, tiocianato, sulfato, nitrato y amoníaco por parte de microorganismos. Además, tienen lugar la ingestión y la degradación metabólica por parte de las plantas (p. ej., sauces), la volatilización, la absorción por plantas y microorganismos, la formación de complejos con hierro y reacciones de precipitación.

Los sistemas pasivos han sido investigados por su metodología y desempeño, confiabilidad, idoneidad para climas fríos, longevidad, sustentabilidad y rentabilidad, especialmente para su aplicación en sitios remotos.

9.3.11 Conversión en formas menos tóxicas

De acuerdo con Carpio Velarde (2014):

- Tiocianato

Resulta de reaccionar el ion de cianuro con átomos de azufre que normalmente provienen de la lixiviación. Las especies con azufre son más susceptibles a producir tiocianato en formas de polisulfuros y tiosulfatos.

El tiocianato es menos tóxico que cianuro y presenta una tendencia menor para formar complejos metálicos solubles en la solución, pero el ion tiocianato y el cianuro son compuestos inorgánicos pseudohalógenos porque pueden formar sales iónicas insolubles con plata, mercurio, plomo, cobre, y el zinc.

Los mecanismos de descomposición química de este compuesto son lentos, además el tiocianato es resistente a la fotodegradación, así que puede ser oxidado por una diversidad de agentes para formar el cianato, este a su vez se hidroliza para formar carbonato y amoníaco.

9.4 Comparación de métodos de degradación o detoxificación de cianuro

A partir de la búsqueda realizada en las bases de datos bibliográficas con las ecuaciones indicadas en el apartado 9.2, se seleccionaron los documentos que mejor representaban los criterios de búsqueda y se realizó la comparación de los métodos de detoxificación más utilizados para tratar las aguas de relave de las minas de oro, algunas referencias reportan su uso en la fase experimental y otros se han implementado directamente en las plantas. El resumen de esta comparación se presenta en la **Tabla 5**.

Tabla 5 Comparación métodos de detoxificación

Referencia	País	Tipo de cianuro	Método remoción / eliminación	Proceso utilizado	Resultados	Dosis o relación (gramos químico: gramos CN a tratar)
Gaviria, A. C., & Meza, L. A. (2006)	Colombia	CN libre	Adición controlada de químicos	Oxidación	Hipoclorito de Sodio (NaClO), remoción en 60 minutos	12.5 kg NaClO/ kg CN, reducción pH 11.46 a 8.7
					Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂), remoción >93% en 4 horas	3.5 kg H ₂ O ₂ /kg CN, reducción pH de 11.46 a 8.65
					NaClO+H ₂ O ₂	(2.5 kg NaClO+5 kg H ₂ O ₂)/CN
Sancho, J. P., Fernández, B., Ayala, J., García, M. P., & Lavandeira, A. (2009)	España	CN Total	Adición controlada de químicos	Oxidación	Ácido Peroximonosulfúrico (Peróxido Ácido Sulfúrico, Ácido de Caro H ₂ SO ₅), remoción 93%	3 kg H ₂ SO ₅ /kg CN
					Permanganato de Potasio (KMnO ₄), eliminación del 95%	Relación 5:1 (KMnO ₄ :CN)
De la Cruz Sosa, E. A. (2011)	Perú	CN Total/CN libre/CN WAD	Adición controlada de químicos	Oxidación	Ácido Peroximonosulfúrico (Peróxido Ácido Sulfúrico, Ácido de Caro H ₂ SO ₅), A nivel de prueba piloto: remoción máxima CN Total: 98.79%, CN WAD: 99.45% y 99.6% de CN libre.	1.75 mL de H ₂ SO ₅ / L pulpa a tratar

ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS PARA LA REMOCIÓN DEL
CIANURO PRESENTE EN LOS EFLUENTES DE LOS RELAVES DE
MINAS AURÍFERAS

Referencia	País	Tipo de cianuro	Método remoción / eliminación	Proceso utilizado	Resultados	Dosis o relación (gramos químico: gramos CN a tratar)
Gómez Leiva, P. (2012)	España	CN Total/CN libre/CN WAD	Adición controlada de químicos	Oxidación	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂): Máx. remoción CN libre 98%, CN WAD = 96.2% y CN Total 86.5%	Oxidación con H ₂ O ₂ al 50% tiempo reacción 19 minutos
					Hipoclorito de Sodio (NaClO), reducción CN WAD= 94%, CN Total=99%	Oxidación NaClO, tiempo de reacción 18 minutos, pH=10.5
Carpio Velarde, W. A. (2014)	Perú	CN libre/total	Adición controlada de químicos	Oxidación	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂): Máx. remoción 1 hora CN Total: 20.8% y 97.67% para CN libre	Relación 1.5:1 para H ₂ O ₂
					Sulfato Ferroso Monohidratado (FeSO ₄ H ₂ O): Máx. remoción CN total 92.06% y CN libre: 98.77%	Relación 3.046:1 para FeSO ₄ H ₂ O
Rodríguez, E. (2014)	Colombia	CN Total/CN libre	Adición controlada de químicos	Oxidación	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂) = remoción del 12.5%	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)=6L/h
					Hipoclorito de Calcio (CaClO)+Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂) + Catalizador Sulfato de Cobre (CuSO ₄), remoción del 74.54%	Hipoclorito de Calcio (CaClO)=9L/h
						Sulfato de Cobre (CuSO ₄)=2.7 L/h
Samata Flores, D. E. (2015)	Perú	CN Total	Oxidación Biológica	Reactores condiciones controladas	Scenedesmus quadricauda en fotoreactores tubulares, remoción máxima 92.52%	Concentración inicial cianuro 25 mg/L con 1.87 mg/L de cianuro residual, pH = 8.4 y temperatura 25°C
						Fase experimental: 30 días, renovación plantas cada 10 días
Jaramillo-Salazar, M. T. et al (2016)	Colombia	CN Total	Natural	Biodegradación	Macrófitas flotantes (Eichhornia crassipes, Pistia stratiotes Salvinia auriculata), remoción máxima 86%	Asimilación cianuro: Por acumulación de glicósidos cianogénicos y la formación de alcaloides.
Vargas Ospina, J. E. (2016)	Colombia	CN Total/CN libre	Adición controlada de químicos	Oxidación	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)+Catalizador Sulfato de Cobre (CuSO ₄), remoción en 4 horas, 99.99%	240 mL (H ₂ O ₂)+ 180 mL (CuSO ₄)
					UV+Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂) remoción 6.15% en 120 minutos	20 mM de H ₂ O ₂ + FeSO ₄ de 50 ppm + 0.5 g/L de TiO ₂
Machaca Machacca, D. E., & Yana Hancco, P. (2017)	Perú	CN libre/total	Adición controlada de químicos	Fotocatálisis y Oxidación	UV+Sulfato Ferroso (FeSO ₄), remoción 29.95% en 120 minutos	50 ppm de FeSO ₄ + 0.5 g/L de TiO ₂
					UV+(H ₂ O ₂)+(FeSO ₄), remoción de 85.28% en 120 minutos	

Referencia	País	Tipo de cianuro	Método remoción / eliminación	Proceso utilizado	Resultados	Dosis o relación (gramos químico: gramos CN a tratar)
						20 mM de H ₂ O ₂ + 0.5 g/L de TiO ₂
Natarajan, K. A. (2019)	India	CN Total/Tiocianato/CN WAD	Oxidación Biológica	Reactores condiciones controladas	Pseudomonas pseudoalcaligenes, remoción máxima: 98% CN Total, 99.8% Tiocianato y 98.75% CN WAD	-
Fajardo et. al (2020)	Colombia	CN libre/total	Adición controlada de químicos	Oxidación	Mejor opción CN libre: Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂). Mejor opción CN Total: Hipoclorito de Sodio (NaClO)	Relación 2:1 para H ₂ O ₂ Para NaClO para cualquier reacción
Ruiz, R. D., & Cruz, J. O. (2020)	Perú	CN WAD	Adición controlada de químicos	Oxidación/Ozonización	Gas Ozono (O ₃), reducción máxima 74.5% en 25 minutos con pH=10	3.64 mg/L de O ₃ en 1 hora
Alvillo-Rivera, A. et al. (2021)	México	CN libre / Complejos de Cianuro	Oxidación Biológica	Reactores condiciones controladas	Pseudomonas, remoción 0-100% Bacillus+Kleisbella+Pseudomonas , remoción 97%	(57.6-312 horas, 150-250 rpm, pH = 5-10.5 , T=25°-36°C, O ₂ =10-35%) (160 horas, 180 rpm, pH=10, T=30°C, O ₂ =400 mL/min)
Cairo Romero, A. C., & García Alatrasta, A. M. (2021)	Perú	CN libre/total	Adición controlada de químicos	Oxidación	Combinación Hipoclorito de Sodio (NaClO) y Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂) Máx. 99.97% (0.03 mg CN/L) en 30 minutos	200 mg/L H ₂ O ₂ y 70 mg/L NaClO a nivel de laboratorio
del Carpio, G., & Andre, P. (2021)	Perú	CN Total/CN libre	Adición controlada de químicos	Oxidación/Ozonificación	Gas Ozono (O ₃), reducción máxima 96.63% en 80 minutos con pH=10 y temperatura 20°C	Solución al 2.5% de O ₃
Fernández Pérez, B., Viña Mediavilla, J. J., Ayala Espina, J., & Ania, C. O. (2021)	España	CN y SCN (Tocianato)	Adición controlada de químicos/Conversión a formas menos tóxicas	Oxidación	Permanganato de Potasio (KMnO ₄), Eficiencia de eliminación de cianuro (95% y 99%) y eficiencia de degradación de tiocianatos (<50%). La oxidación simultánea de CN y SCN no es completa	pH > 12 + Cal (Óxido de Calcio-CaO)+KMnO ₄ en 2.5% p/p Relación 2:7 (KMnO ₄ :CN) Relación 1:7 (KMnO ₄ :SCN)
Gutiérrez Pascual, C. J. (2021)	Perú	CN libre/CN WAD	Adición controlada de químicos	Oxidación	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂) + Sulfato de Cobre Pentahidratado (CuSO ₄ ·5H ₂ O), remoción máxima 92%	10 mL de H ₂ O ₂ + 4 mL de CuSO ₄ ·5H ₂ O a un pH de 11.6 en 240 minutos

9.4.1 Recopilación de experiencias

Considerando ampliar el espectro de las metodologías utilizadas en Colombia y contrastar con la información presentada en el apartado anterior, se realizó una carta de solicitud

para las empresas del sector minero, en ella se expresó la necesidad de obtener información primaria con respecto a los métodos de detoxificación en los relaves mineros. Este documento se encuentra en los anexos de esta monografía.

La información que sea recolectada permitirá estudiar y analizar el tratamiento de las aguas de relave por parte de estas compañías a partir de los métodos de cianuración o lixiviación del oro, métodos de detoxificación del cianuro, así como los compuestos utilizados, concentraciones o dosis y tiempos de acción.

Además, se solicitó la información de los resultados de laboratorio de la caracterización fisicoquímica de los vertimientos y conocer la concentración del cianuro total, cianuro libre y complejos de este en los afluentes y efluentes del proceso, con ello se podría establecer la eficiencia de estos métodos en la industria minera y cómo se realiza la detoxificación para el cumplimiento de la normatividad ambiental vigente.

La solicitud de información a las empresas se realizó por vía telefónica y correo electrónico enviando la carta mencionada anteriormente, sin embargo, no se obtuvo respuesta alguna por parte de estas organizaciones. Algunas de las empresas contactadas manifestaron que esta información era de carácter privado y por políticas propias, no podrían ceder este tipo de información, ni de los métodos ni de los resultados obtenidos en el laboratorio para el cumplimiento de la Resolución 0631 de 2015.

9.5 Análisis estadístico de la revisión bibliográfica

De acuerdo con la recopilación de documentos técnicos de la revisión bibliográfica se analizaron los resultados mediante los softwares *PowerBI* y *Excel* de *Microsoft*® para obtener una visualización dinámica de los resultados.

En la **Figura 11** se presenta la distribución espacial y numérica de las publicaciones entre el 2006 y 2021 que fueron consideradas para el análisis. En esta se aprecia que Perú registra el mayor número de publicaciones relacionadas con el tema de interés, con 8 documentos publicados, donde el proceso con más publicaciones es la oxidación con 4 documentos. En cuanto a Colombia, este proceso también es el más investigado, obteniendo 4 documentos relacionados con la oxidación y 1 de biodegradación.

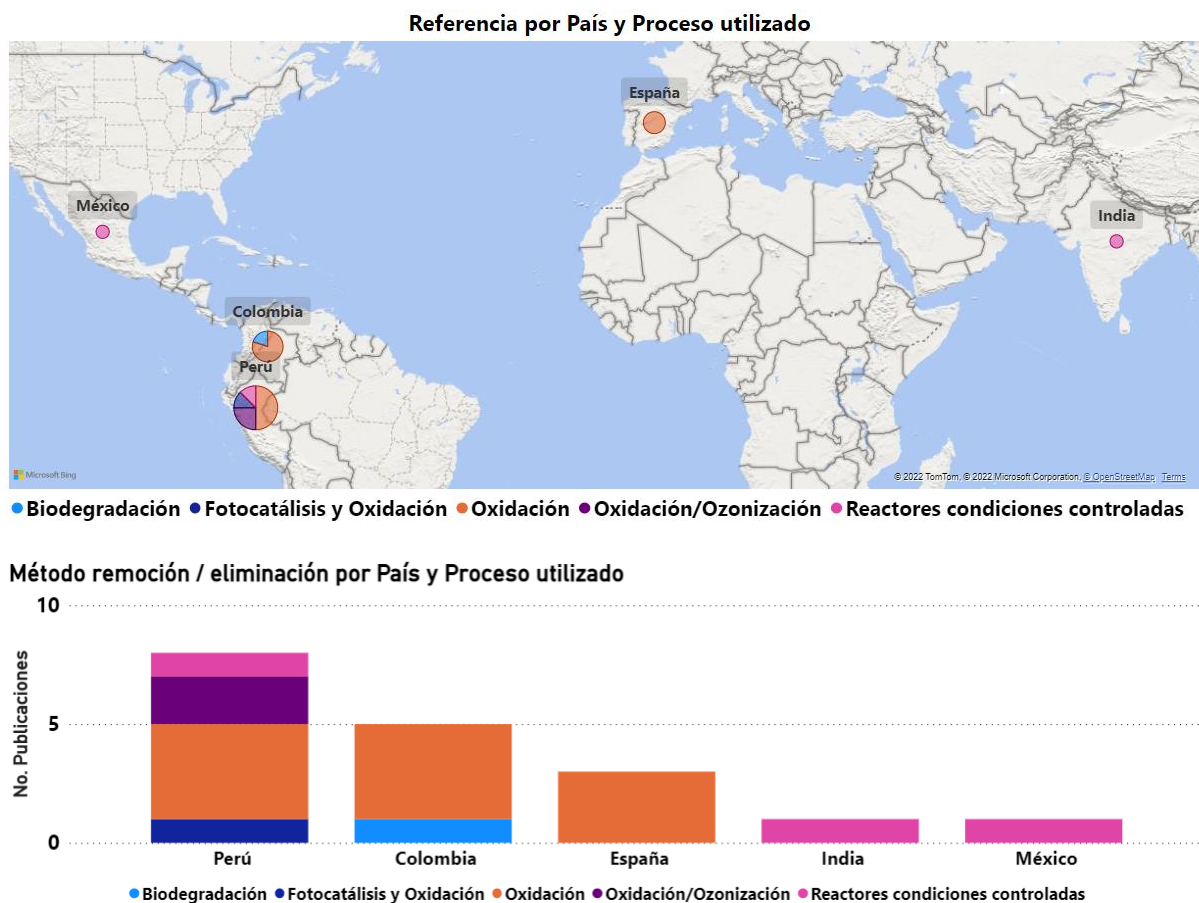


Figura 11. Localización y número de publicaciones de detoxificación de cianuro en efluentes mineros.

En función de los resultados de los diferentes métodos, el más utilizado es la adición controlada de químicos con un porcentaje de 72.2% de los documentos analizados, como se muestra en la **Figura 12** en esta se encuentra inmersos los procesos de oxidación que utilizan principalmente Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂), Ácido Peroximonosulfúrico (Peróxido de Ácido Sulfúrico o Ácido de Caro - H₂SO₅), Hipoclorito de Sodio (NaClO) y Permanganato de Potasio (KMnO₄).

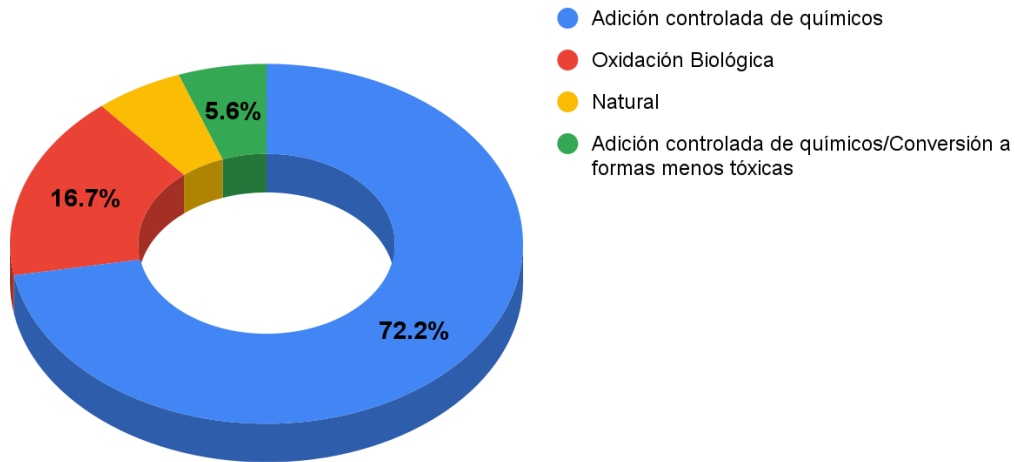


Figura 12. *Métodos de detoxificación más utilizados en la industria minera*

En cuanto a los tipos de cianuro que más son sometidos a tratamiento, los métodos se enfocan principalmente en eliminar, degradar o remover el cianuro total y cianuro libre, principalmente, ya que como se aprecia en la **Figura 13**, el 39% de las publicaciones enfocan sus tratamientos a estos tipos de cianuro.

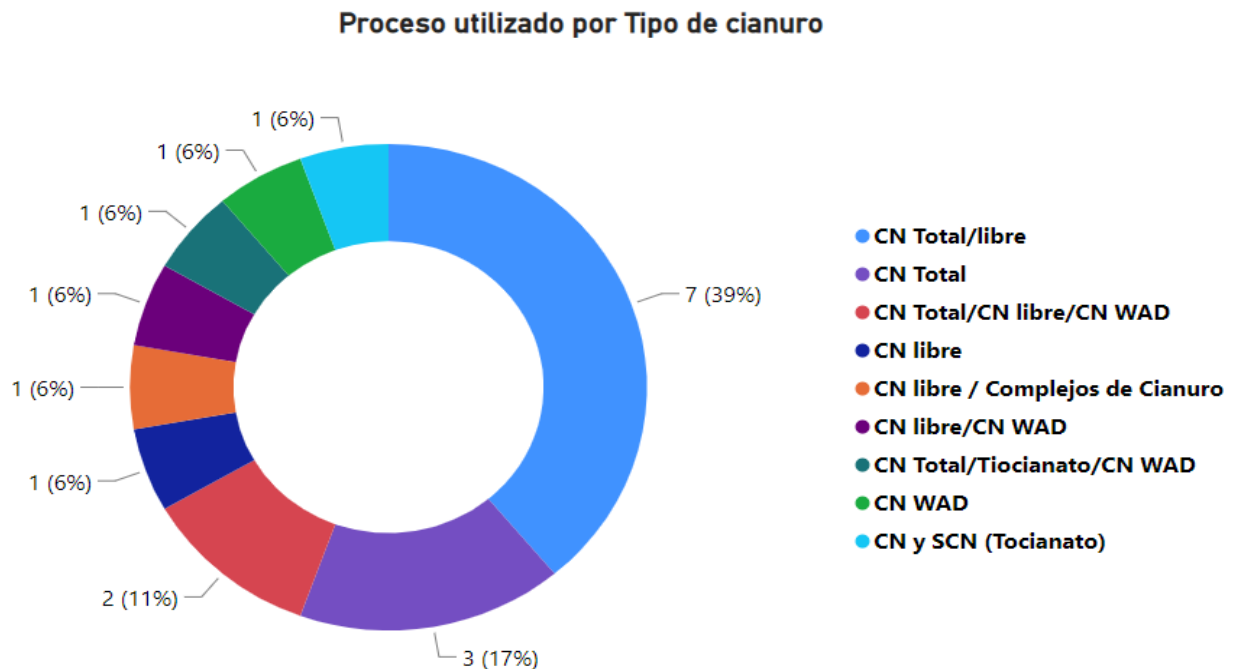


Figura 13. *Tipos de cianuro tratados con los métodos de detoxificación en efluentes mineros*

9.6 Propuesta para combinación

Cuando se realiza la destrucción del cianuro se debe tener en cuenta las características del mineral, así como de la presencia de metales pesados, tales como el manganeso, el hierro, el arsénico y el zinc, entre otros, que pudieran estar presentes en los efluentes mineros, además, siempre poner en perspectiva el costo de la implementación de cualquier método de remoción. A partir de la revisión bibliográfica se elaboró la **Tabla 6** donde se identifica que el método más utilizado para realizar la detoxificación, es la adición controlada de químicos, usando como proceso la oxidación con químicos. Este es un método ampliamente utilizado en países como es Perú, Colombia y España por su buen desempeño y relación costo-beneficio tanto económico como ambiental.

Tabla 6. *Proceso de oxidación más utilizados por países.*

País	Proceso utilizado					Total
	Fotocatálisis y Oxidación	Biodegradación	Oxidación	Oxidación/Ozonización	Reactores condiciones controladas	
Colombia		1	4			5
España			3			3
India					1	1
México					1	1
Perú	1		3	2	1	7
Total	1	1	10	2	3	17

Los compuestos químicos más utilizados en la oxidación son Hipoclorito de Sodio (NaClO), Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂), Ácido Peroximonosulfúrico (Peróxido Ácido Sulfúrico, Ácido de Caro H₂SO₅), Permanganato de Potasio (KMnO₄) y Sulfato Ferroso Monohidratado ([Fe(H₂O)₄]SO₄). La adición de estos, debe hacer bajo unas condiciones ideales de pH, temperatura, tiempo y concentración de cianuro.

En la **Tabla 7**, se comparan a los diferentes métodos de detoxificación más utilizados en la industria minera, por su eficiencia en la remoción del cianuro libre (CN libre), Tiocianatos (SCN⁻) y CN WAD (Cd/Zn). El más utilizado es el de peróxido de hidrogeno, sin embargo, este requiere ser complementado con otro tratamiento para terminar de degradar el cianuro a valores muy cercanos al 100%, como es el caso del cobre como catalizador, en estos procesos se generan

residuos de cobre o ferrocianuros, ya que estos no son removidos ni destruidos, solo se precipitan como ferrocianuros de metales básicos. Por lo que, para incrementar la eficiencia de remoción de estos métodos, es necesario combinarlos con otros, en función del cianuro a tratar y su concentración.

Tabla 7. Comparación de las aplicaciones principales de los métodos de oxidación.

OXIDACIÓN		EFECTO PARA DETOXIFICAR		
PROCESO	CN libre	SCN ⁻	CN WAD (Cd/Zn)	¿Requiere otro tratamiento?
Oxidación biológicos	Si	Si	La mayoría	Poco
Peróxido de hidrogeno	Si	No	Si	Si
Ácido Caro	Si	Si	Si	Poco

Nota. Adaptado de *Aplicación del método ácido Caro en la destrucción del cianuro proveniente de efluentes y relaves mineros*, por De la Cruz Sosa (2011).

De acuerdo con lo analizado, se plantea una propuesta de combinación para mejorar el proceso de detoxificación o degradación del cianuro en los relaves mineros, y esta consiste en que en contemplar los tres métodos de la Tabla 7, sin embargo, la oxidación biológica puede ser un método que requiera mayor área del terreno para disponer a los diferentes reactores donde se ejecutan procesos pasivos, esto haría que los costos de la implementación se incrementen considerablemente.

En cuanto a los compuestos utilizados en los procesos de oxidación química, se tiene que el Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂) y Ácido Peroximonosulfúrico (Peróxido Ácido Sulfúrico, Ácido de Caro H₂SO₅), son los más utilizados. El Peróxido de Hidrógeno tiene como ventaja que no introduce iones extraños a la solución del proceso, a menos que se emplee un catalizador para incrementar su eficiencia, la cual puede ser del orden de 99.99% usando como catalizador al Sulfato de Cobre (CuSO₄) o 99.97%. usando al Hipoclorito de Sodio (NaClO). En estos casos se reportó el uso de 240 mL (H₂O₂) combinado con 180 mL (CuSO₄) o 200 mL (H₂O₂) más 70 mL (NaClO) y proporciones de 1.75:1 a 3:1 (H₂O₂:CN), ideal para la remoción de cianuro libre.

Para el Ácido de Caro se encontraron remociones de 98.79% para el CN Total, 99.45% para el CN WAD y 99.9% para CN libre, en ambiente controlado de laboratorio, usando 1.75 mL (H₂SO₅)/L pulpa de mineral a tratar.

Por otro lado, el costo de la implementación (compuestos químicos y equipos) será una variable que no puede ser omitida ya que, según el tamaño de la industria minera, se determinará la viabilidad de esta solución.

10 Conclusiones y recomendaciones

La minería en Colombia representa el 4% del PIB del país, y es una de las principales actividades económicas que contribuyen a este componente. Los departamentos que más aportan a la minería son Córdoba (35%), César (17%), Antioquia (15.5% y La Guajira (11%), con minerales como el níquel (32%), el carbón (28%) y el oro (18%), siendo estos los más explotados. La producción de oro en Colombia para el año 2021 se concentró principalmente en Antioquia produciendo un 49%, y en Chocó el 22%.

De los minerales que se extraen, el oro es el que más requiere cianuro para su explotación, específicamente en los procesos de extracción y transformación de minerales y beneficio, y los residuos que se generan en estos procesos presentan altas concentraciones del material tóxico, estos normalmente se acumulan en las presas de relaves para degradarlo, sin embargo, en estas estructuras la actividad requiere de tiempos muy prolongados y de extensiones de suelo muy grandes, a su vez de estar sometidas a eventos de precipitaciones extremas que pueden provocar la falla de la estructura, representando un riesgo al ecosistema.

Por lo anterior, las empresas minero-auríferas buscan optimizar el espacio de sus operaciones y al tiempo cumplir con las normas sanitarias y ambientales, es por ello que se hace necesario tratar o detoxificar dichos residuos de forma previa al vertimiento a las fuentes hídricas y garantizar una descarga adecuada, por lo menos con concentraciones menores o iguales a 1 mg CN⁻/L y dar cumplimiento con la Resolución 0631 de 2015.

De acuerdo con la revisión realizada, se encontró que los métodos de degradación o detoxificación del cianuro más comunes son los medios naturales, la adición de químicos de forma controlada, la oxidación biológica, la transformación o conversión en formas menos tóxicas, la recuperación, la absorción y la destrucción por procesos electrolíticos. Cada uno de estos, puede tener mecanismos de acción diferentes, como la volatilización, biodegradación, complejización, descomposición, biooxidación o la oxidación química.

De los métodos de detoxificación, el que más presenta artículos o publicaciones de investigaciones o estudios, es la adición controlada de químicos usando el mecanismo de oxidación química, ya que 11 (72.2%) de los documentos analizados lo reportan, donde Perú y Colombia presentaron 4 documentos cada uno y 3 documentos reportó España. Lo anterior son

resultados exclusivos de las búsquedas realizadas de forma manual, con las ecuaciones que relacionaban a la degradación del cianuro, como su tema clave.

La combinación del Peróxido de Hidrógeno combinado con el Hipoclorito de Sodio o Sulfato de Cobre como catalizador, para soluciones líquidas y el Ácido de Caro para minerales en pulpa, resultan en una buena alternativa para implementar en los procesos de detoxificación, ya que ambos métodos reportan valores mayores al 99% de remoción del cianuro y concentraciones menores a 1 mg/L de CN. Además, la oxidación biológica puede ser un método complementario y opcional al tratamiento final y así incrementar aún más la eficiencia en la remoción del cianuro ya que los tiempos de retención pueden ser más largos. Sin embargo, sin se requiere una mayor área del terreno para disponer a los diferentes reactores donde se ejecutan procesos pasivos, esto haría que los costos de la implementación de los métodos de detoxificación se incrementen considerablemente.

Este documento pretende servir como consulta, y todo lo mencionado debe ser sometido a pruebas rigurosas de laboratorio para lograr hacer un diseño óptimo de las plantas de detoxificación.

Es importante mencionar que deben ejecutarse pruebas de laboratorio para determinar las condiciones químicas idóneas para su uso, evaluando principalmente el pH, la temperatura, la dosificación de estos compuestos, la concentración del cianuro a remover, el tiempo de acción y la no generación de productos secundarios peligrosos o tóxicos.

11 Referencias bibliográficas

- Agencia Nacional de Minería [ANM]. (2021, September). *Datos abiertos Agencia Nacional de Minería*.
- Brüger, A., Fafilek, G., Restrepo B., O. J., & Rojas-Mendoza, L. (2018). On the volatilisation and decomposition of cyanide contaminations from gold mining. *Science of the Total Environment*, 627. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.320>
- Capac Alarcón, R. C. (2016). *Recuperación de oro de la solución Barren proveniente del proceso CIP mediante un sistema de columnas*. <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/2623>
- Casallas, M., & Martínez, J. A. (2015). Panorama de la minería del oro en Colombia. *Revista Ploutos*, 5(1), 20–26. <https://journal.universidadean.edu.co/index.php/plou/article/view/1386>
- Cevallos Álvarez, J. F., & González Guzmán, S. P. (2022). *Estudio de pre-factibilidad para la recuperación de oro mediante el proceso de flotación, en la relavera de la Empresa PRODUMIN SA, Ponce Enríquez–Azúay*. <https://dspace.uazuay.edu.ec/handle/datos/11620>
- Colorado, P. C., Lucumí, H. J., & Pérez, A. (2020). *Minería de Oro: tecnologías de extracción, ventajas y efectos*. [Universidad Santiago de Cali]. <https://repository.usc.edu.co/handle/20.500.12421/4953>
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 97, Issue 9). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- de la Cruz Sosa, E. A. (2011). *Aplicación del método ácido caro en la destrucción del cianuro proveniente de efluentes y relaves mineros* [Universidad Nacional de Ingeniería]. https://www.lareferencia.info/vufind/Record/PE_011784e9bbac59e9c4fc6978bf259367
- Deschênes, G. (2005). Advances in the cyanidation of gold. In *Developments in Mineral Processing* (Vol. 15, Issue C). [https://doi.org/10.1016/S0167-4528\(05\)15020-0](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15020-0)
- Díaz Inocente, D. K., & Condori Ccoillo, I. R. (2009). *Proceso de detoxificación de soluciones cianuradas usando el método Inco en efluentes mineros*. https://alicia.concytec.gob.pe/vufind/Record/UUNI_29f8aee8630deb79c6f5ffde1558c324

- Dong, K., Xie, F., Wang, W., Chang, Y., Lu, D., Gu, X., & Chen, C. (2021). The detoxification and utilization of cyanide tailings: A critical review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 302). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126946>
- EITI-RD. (2019). *Actividad Minera: Exploración, Producción y Exportación*.
- Escobar Durango, C. C. (2022). *Viabilidad técnica del proceso de vitrificación como alternativa al manejo de relaves mineros*. <https://repository.eia.edu.co/handle/11190/5321>
- European Environment Agency [EEA]. (2019, November 12). *Spread of the cyanide spill from Baia Mare*.
- Fernández Pérez, B. (2007). *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina*.
- Galindo, B., Mosquera, G., Concha, H., Gutiérrez, H., Mojica Buitrago, J., Londoño Escobar, J., Molano Mendoza, J., González, M., Pérez, N., Londoño Madrigal, S., Ruiz Solano, V., & Cañón Romero, Y. (2008). *Técnicas mineralógicas, químicas y metalúrgicas para la caracterización de menas auríferas* (Servicio Geológico Colombiano, Ed.). <https://libros.sgc.gov.co/index.php/editorial/catalog/book/51>
- Gómez Leiva, P. (2012). *Degradación de cianuros mediante oxidación química en efluentes industriales* [Universidad de Oviedo]. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/3986>
- INERIS. (2022). *Mine tailings dam failures: review and assessment of the phenomenon*.
- Laitos, J. G. (2013). Cyanide, mining, and the environment. *Pace Environmental Law Review*, 30(I), 869–949. https://heinonline.org/hol-cgi-bin/get_pdf.cgi?handle=hein.journals/penv30§ion=27
- Li, H., Li, S., Ma, P., Zhou, Z., Long, H., Peng, J., & Zhang, L. (2021). Evaluation of a cleaner production for cyanide tailings by chlorination thermal treatments. *Journal of Cleaner Production*, 281, 124195. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124195>
- Piedra, N. D., & Zambrano, Y. A. (2021). *Aplicación de electroquímica en la remoción de contaminantes presentes en aguas residuales generadas de una planta procesadora de material minero*. Universidad de Guayaquil.

- Rico, M., Benito, G., Salgueiro, A. R., Díez-Herrero, A., & Pereira, H. G. (2008). Reported tailings dam failures. A review of the European incidents in the worldwide context. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.050>
- Salinas, E., Rivera, I., Carrillo, F. R., Patiño, F., Hernández, J., & Hernández, L. E. (2004). Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Scielo.Org.Mx*, 48, 315–320. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0583-76932004000400021&script=sci_abstract&tlng=pt
- Schnepp, R. (2006). Cyanide: Sources, Perceptions, and Risks. *Journal of Emergency Nursing*, 32(4 SUPPL.). <https://doi.org/10.1016/j.jen.2006.05.008>
- Servicio Geológico Mexicano [SGM]. (2017, March). *Beneficio y transformación de minerales*.
- Smith, A., & Mudder, T. (1991). *The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. Mining Journal Books.
- Stenson, J. (2006). Disaster management as a tool for sustainable development: A case study of cyanide leaching in the gold mining industry. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 14, Issues 3–4). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.03.003>
- UPME. (2019). *Guías para la Incorporación de la Dimensión Minero Energética en los Planes de Ordenamiento Departamental y Municipal que la Unidad de Planeación Minero - Energética*.
- Vargas O, J. E. (2016). *Determinación de la mejor práctica industrial en el tratamiento de aguas cianuradas y propuesta de optimización*. <https://repository.upb.edu.co/handle/20.500.11912/2957>
- Vidal-Tovar, C., Cadavid-Osorio, C., Correa-Turizo, R., Severiche-Sierra, C., & Cabrera-Lafaurie, W. (2019). Degradation of cyanides in wastewater from gold mining: A review of literature. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 14(5), 1475–1485. <https://repositorio.cuc.edu.co/handle/11323/8485>