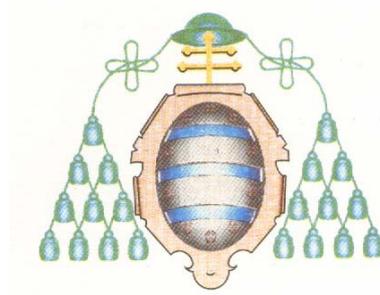


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE EXPLOTACION Y PROSPECCION DE MINAS

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS DE OVIEDO



Tesis Doctoral

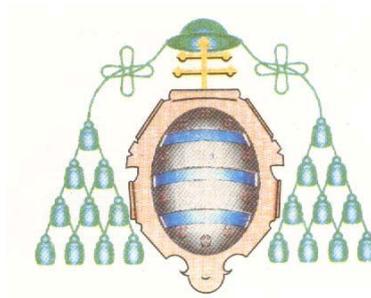
APLICACIÓN DE SISTEMAS PASIVOS PARA EL TRATAMIENTO DE
SOLUCIONES RESIDUALES DE PROCESOS DE CIANURACIÓN EN
MINERÍA DE ORO

AUTOR: RODRIGO ÁLVAREZ GARCÍA

OVIEDO, 2005

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE EXPLOTACIÓN Y PROSPECCIÓN DE MINAS
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS DE OVIEDO



Tesis Doctoral

APLICACIÓN DE SISTEMAS PASIVOS PARA EL TRATAMIENTO DE
SOLUCIONES RESIDUALES DE PROCESOS DE CIANURACIÓN EN MINERÍA DE
ORO

AUTOR: Rodrigo Álvarez García

DIRECTOR: Jorge Loredó Pérez
CODIRECTOR: Almudena Ordóñez Alonso

OVIEDO, 2005



Universidad
de Oviedo

Reservados todos los derechos
© El autor

Edita: Universidad de Oviedo
Biblioteca Universitaria, 2007
Colección Tesis Doctoral-TDR nº 9

ISBN: 978-84-690-7527-2
D.L.: AS.02829 -2007





INDICE

0. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	9
1. LOS COMPUESTOS CIANURADOS	25
1.1. DEFINICIÓN	25
1.2. TERMINOLOGÍA	26
1.3. EL CIANURO EN SOLUCIÓN.....	27
1.3.1. Cianuro libre.....	28
1.3.2. Complejos de cianuro	32
1.3.2.1. Compuestos cianurados simples (o cianuros alcalinos).....	33
1.3.2.2. Complejos débiles y fuertes de cianuro.....	36
1.3.3. Compuestos derivados del cianuro.....	38
1.3.3.1. Cianato.....	38
1.3.3.2. Tiocianato.....	39
1.3.3.3. Amoníaco.....	41
1.4. ANÁLISIS Y MONITORIZACIÓN DEL CIANURO	42
2. PRINCIPIOS DE LA PRODUCCIÓN DE ORO. HIDROMETALURGIA Y TIPOS DE SOLUCIONES	47
2.1. EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL ORO	47
2.1.1. Molienda, trituración y clasificación.....	47
2.1.2. Lixiviación.....	49
2.1.3. Recuperación final y afino.....	50
2.2. HIDROMETALURGIA	52
2.2.1. El proceso de la cianuración.....	57
2.2.2. Comportamiento de algunos minerales en solución de cianuro alcalino.....	64
3. MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN UN PROCESO DE CIANURACIÓN.....	69
3.1. TIPOS DE RESIDUOS Y PARÁMETROS DE CONTROL DE LOS EFLUENTES	69
3.2. MÉTODOS DE DETOXIFICACIÓN.....	70
3.2.1. Dilución.....	71
3.2.2. Extracción de los productos tóxicos de la solución y conversión de formas tóxicas a formas no tóxicas.....	73
3.2.2.1. Degradación natural.....	73
3.2.2.2. Formación de complejos de hierro.....	79
3.2.2.3. Oxidación de fases cianuradas para formar compuestos menos tóxicos.....	80
3.2.2.3.a. Oxidación por peróxido de hidrógeno.....	80
3.2.2.3.b. Oxidación por dióxido de azufre y aire	84
3.2.2.3.c. Oxidación por hipoclorito o "cloración alcalina".....	88
3.2.2.3.d. Oxidación biológica asistida.....	90
3.2.2.3.e. Oxidación por ozono	95
3.2.2.3.f. Otros métodos	97
4. LOS TRATAMIENTOS PASIVOS. GENERALIDADES Y CAMPOS DE APLICACIÓN.....	111
4.1. INTRODUCCIÓN A LOS TRATAMIENTOS PASIVOS	111
4.2. TECNOLOGÍAS PASIVAS. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS	115
4.2.1. Los sistemas pasivos de medio inorgánico (IMPs).....	116



4.2.2. Sistemas de flujo subsuperficial con actividad bacteriana sulfato-reductora.....	121
4.2.3. Sistemas tipo “humedal”.....	123
4.2.4. Los sistemas semi-pasivos.....	133
4.2.5. Selección del sistema.....	134
4.3. HUMEDALES CONSTRUIDOS.....	135
4.3.1. Introducción.....	135
4.3.2. Capacidad de eliminación de contaminantes.....	137
4.3.3. Los macrófitos en los humedales.....	140
4.3.4. Consideraciones generales sobre la hidráulica en los humedales construidos.....	144
4.3.5. Operación y mantenimiento.....	147
4.3.6. Costes.....	148
4.4. EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO.....	149
4.5 EJEMPLOS.....	152
5. APLICACIÓN DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO PASIVOS A COMPUESTOS CIANURADOS.....	155
5.1. INTRODUCCIÓN.....	155
5.2. ANTECEDENTES.....	158
5.2.1. Star Lake y Jolu, Canadá.....	158
5.2.2. Homestake, Dakota (USA).....	159
5.2.3. Nickel Plate (Dakota, USA).....	162
5.2.4. Colomac site (Yellowknife, Canadá).....	162
5.2.5. Bullfrog mine (Desierto de Amargosa, Nevada, EEUU).....	164
5.3. PRINCIPALES PROCESOS DE ATENUACIÓN Y MITIGACIÓN.....	166
6. EXPERIENCIAS DE LABORATORIO.....	173
6.1. EXPERIENCIA 1: CELDAS AEROBIAS ESTÁTICAS.....	174
6.2. EXPERIENCIA 2: CASCADA DE AIREACIÓN/OXIDACIÓN SIMPLE CON FLUJO CONTINUO.....	179
6.3. EXPERIENCIA 3: CASCADA DE AIREACIÓN/OXIDACIÓN CON RECIRCULACIÓN (FLUJO CONTINUO).....	184
6.4. EXPERIENCIA 4: COLUMNAS ANAEROBIAS CON FLUJO CONTINUO.....	191
6.5. EXPERIENCIA 5: HUMEDAL DE LABORATORIO.....	198
7. SISTEMA DE TRATAMIENTO PASIVO “IN-SITU” A ESCALA PILOTO.....	211
7.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN.....	211
7.1.1. Datos necesarios para el diseño de un sistema pasivo.....	211
7.1.2. Planteamiento y planificación.....	213
7.1.3. Evaluación y selección del lugar de ubicación.....	214
7.1.4. Diseño del sistema pasivo construido.....	218
7.2. PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO Y CONTROL.....	238
7.2.1. Caracterización de la solución a tratar, de los sustratos y de los vegetales empleados.....	239
7.2.1.1. Solución.....	239
7.2.1.2. Sustratos.....	242
7.2.1.3. Vegetales.....	244
7.2.2. Caudal de trabajo y tiempos de residencia.....	245
7.2.3. Monitorización. Parámetros de control de la eficiencia del sistema.....	249
7.3. RESULTADOS.....	255
7.3.1. Solución.....	255
7.3.1.1. Línea de tratamiento.....	255
7.3.1.2. Línea de “blanco”.....	265



7.3.1.3. Cascada de aireación (postratamiento).....	273
7.3.2. Sustratos.....	274
7.3.3. Vegetales.....	280
7.4. INTERPRETACIÓN	281
7.4.1. Tasas de eliminación obtenidas.....	282
7.4.2. Mecanismos implicados en la eliminación.....	288
7.5. PROPUESTA DE DISEÑO DE UN SISTEMA PASIVO A ESCALA REAL TRAS LA CLAUSURA DE LA ACTIVIDAD MINERA	294
8. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES	299
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	307
BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA	319
ANEXO 1: Resultados Analíticos	
ANEXO 2: Técnicas Analíticas	



INDICE DE FIGURAS

Fig. 1. El proceso de la concentración de oro, según Agrícola.....	10
Fig. 2. Porción de la producción mundial de cianuro utilizado en minería.....	14
Fig. 3. Representación esquemática del proceso de producción de oro.....	15
Fig. 4. Vista de la balsa de estériles de la mina Pima (Arizona, EEUU).	21
Fig. 5. Equilibrio HCN/CN en función del pH.....	29
Fig. 6. Variación del balance HCN/CN con la salinidad.....	29
Fig. 7. Vista microscópica de un cristal de cianuro de sodio.....	35
Fig. 8. Representación esquemática de la molienda, trituración y clasificación	48
Fig. 9. Representación esquemática de los procesos de lixiviación, adsorción y elución.....	50
Fig. 10. Representación esquemática del proceso de recuperación final del oro.....	51
Fig. 11. Diagrama de flujo de los procesos hidrometalúrgicos en la producción de oro.....	53
Fig. 12. Operación de lixiviación en pila. Mina “El Soldado” (Chile).....	56
Fig. 13. Vista parcial de los tanques de lixiviación de la mina Martha (Nueva Zelanda).....	57
Fig. 14. Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H ₂ O a 25° C y una concentración 1 milimolar.....	58
Fig. 15. Diagrama Eh-pH del Au-H ₂ O-CN	59
Fig. 16. Representación esquemática del intercambio de iones entre la solución y los electrodos.....	60
Fig. 17. Vista parcial de una planta de cianuración. Yacimiento “El Valle-Boinás” (Asturias).....	63
Fig. 18. Vista aérea de la planta de cianuración de la mina Kanowna (Australia).....	63
Fig. 19. Representación esquemática de los productos residuales de los procesos de extracción de oro, indicando sus intervalos generales de composición.....	70
Fig. 20. Diagramas de flujo simplificados de las principales opciones para el tratamiento de efluentes.....	72
Fig. 21. Procesos de degradación de los compuestos cianurados.....	74
Fig. 22. Diagrama de flujo del proceso de oxidación por peróxido de hidrógeno.....	82
Fig. 23. Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO	86
Fig. 24. Diagrama de flujo del proceso INCO.....	87
Fig. 25. Tanques para proceso a escala real de oxidación biológica (mina Beaconsfield).....	93
Fig. 26. Detalle interior de los tanques de la figura anterior (mina Beaconsfield).....	93
Fig. 27. Diagrama de flujo del proceso AVR.....	108
Fig. 28. Difusión de los gases a través del sistema lagunar de las plantas de los humedales.....	137
Fig. 29. Representación esquemática de las especies vegetales acuáticas que pueden desarrollarse en un sistema humedal.....	141
Fig. 30. Distintos tipos de sistemas pasivos.....	153
Fig. 31. Esquema propuesto por Smith y Mudder (1991) para un tratamiento de residuos de cianuración mediante sistema pasivo.....	157
Fig. 32. Diagrama de flujo que representa el proceso de detoxificación biológica empleado en la mina Homestake en Dakota, USA.....	161
Fig. 33. Humedal natural donde se vierten aguas débilmente cianuradas (mina Cannon, Wenatchee, Washington, USA).....	165
Fig. 34. Vías de formación y volatilización del ácido cianhídrico.....	167
Fig. 35. Representación esquemática de las celdas aerobias.....	176
Fig. 36. Evolución temporal del pH en las celdas aerobias.....	176
Fig. 37. Evolución temporal de la conductividad eléctrica en las celdas aerobias.....	177
Fig. 38. Evolución temporal del potencial de oxidación en las celdas aerobias.....	177
Fig. 39. Evolución temporal del contenido en cianuro WAD en las celdas aerobias.....	178
Fig. 40. Representación esquemática de la cascada de oxidación.....	180
Fig. 41. Evolución del pH de la solución a tratar con el tiempo en la cascada de oxidación.....	181
Fig. 42. Evolución temporal de la conductividad eléctrica con el tiempo en la cascada de oxidación.....	182
Fig. 43. Evolución temporal del potencial de oxidación en la cascada de oxidación.....	182



Fig. 44. Evolución del contenido en cianuro WAD con el tiempo en la cascada de oxidación.....	183
Fig. 45. Evolución del contenido en cobre con el tiempo en la cascada de oxidación.....	183
Fig. 46. Vista de la cascada de oxidación con recirculación.....	185
Fig. 47. Evolución temporal del pH de la solución ensayada en la cascada de aireación con recirculación.....	187
Fig. 48. Evolución temporal de la conductividad eléctrica y el contenido en oxígeno disuelto de la solución ensayada en la cascada de aireación con recirculación.....	187
Fig. 49. Evolución del contenido en cianuro disuelto con el tiempo en la cascada de oxidación con recirculación.....	188
Fig. 50. Evolución del contenido en cianuro WAD con el tiempo en la cascada de oxidación con recirculación.....	188
Fig. 51. Evolución del contenido en cianuro disuelto y cianuro WAD con el tiempo en el blanco de la cascada de oxidación con recirculación.....	190
Fig. 52. Evolución del contenido en cianuro disuelto y cianuro WAD con el tiempo en el agua de la cascada de oxidación con recirculación.....	190
Fig. 53. Representación esquemática del funcionamiento de las columnas dinámicas.....	191
Fig. 54. Evolución temporal del pH en las columnas anaerobias.....	193
Fig. 55. Evolución temporal de la conductividad eléctrica en las columnas anaerobias.....	194
Fig. 56. Evolución temporal del contenido en cianuro WAD en los efluentes de las columnas anaerobias.....	194
Fig. 57. Distribución del contenido en metales para los sustratos de las columnas dinámicas.....	197
Fig. 58. Diseño del humedal de laboratorio.....	199
Fig. 59. Vista del humedal de laboratorio.....	200
Fig. 60. Detalle de los vegetales, tras los 60 días de tratamiento.....	200
Fig. 61. Asimilación del Hg (a), Cu (b) y Fe (c) por las espadañas desarrolladas en el humedal de laboratorio.....	204
Fig. 62. Representación de la distribución del contenido en cobre (a) y hierro (b) en el sustrato del humedal de laboratorio, a lo largo de una sección transversal.....	205
Fig. 63. Evolución temporal del pH de influente y efluente del humedal de laboratorio.....	206
Fig. 64. Evolución temporal de la conductividad eléctrica de influente y efluente del humedal de laboratorio.....	206
Fig. 65. Evolución temporal del oxígeno disuelto en el influente y en el efluente del humedal de laboratorio. En el eje secundario, la temperatura del medio (laboratorio).....	207
Fig. 66. Evolución temporal del contenido en cianuro WAD en el influente y en el efluente del humedal de laboratorio.....	207
Fig. 67. Evolución temporal del contenido en cobre en el influente y en el efluente del humedal de laboratorio.....	208
Fig. 68. Representación esquemática del propuesto para el humedal piloto.....	220
Fig. 69. Vistas de la casca de oxidación que actúa como pretratamiento en el sistema pasivo piloto.....	222
Fig. 70. Vistas de la balsa que sirve de distribución del caudal a las dos líneas del sistema.....	223
Fig. 71. Detalles de la construcción de las celdas del sistema.....	226
Fig. 72. Detalle del tubo perforado de alimentación a las celdas, cuya función es repartir el caudal de manera uniforme en toda la amplitud de la celda.....	226
Fig. 73. Vistas de la primera celda (anaerobia) del tratamiento:.....	229
Fig. 73.a. Detalle de las capas de relleno: estiércol (superior) y grava (inferior).....	229
Fig. 74. Vistas de la segunda celda (aerobia) del tratamiento:.....	233
Fig. 75. Vistas del canal perimetral y la cascada de aireación que configura el postratamiento:	235
Fig. 76. Vista de la celda blanco 2.....	237
Fig. 77. Vista general del sistema.....	238
Fig. 78. Difractograma de una muestra representativa del sustrato empleado en la celda aerobia.....	243
Fig. 79. Detalle de la tubería que alimenta al sistema, a través de la cascada de aireación.....	248



Fig. 80. Esquema con la distribución de los puntos de muestreo.....	253
Fig. 81. Evolución del pH de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	256
Fig. 82. Evolución de la conductividad eléctrica de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	256
Fig. 83. Evolución del potencial de oxidación de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	257
Fig. 84. Evolución del contenido en cianuro disuelto de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	259
Fig. 85. Evolución del pH de la solución en la línea de blanco, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	266
Fig. 86. Evolución de la conductividad eléctrica de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	266
Fig. 87. Evolución del potencial de oxidación de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	267
Fig. 88. Evolución del contenido en cianuro disuelto de la solución en la línea de blanco, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.....	268
Fig. 89. Evolución del pH de la solución en cada una de las líneas del sistema, durante las 6 últimas semanas muestreadas.....	271
Fig. 90. Evolución del potencial de oxidación de la solución en cada una de las líneas del sistema, durante las 6 últimas semanas muestreadas.....	271
Fig. 91. Evolución del contenido en cianuro disuelto de la solución en cada una de las líneas del sistema, durante las 6 últimas semanas muestreadas.....	272
Fig. 92. Situación de la toma de muestras del sustrato de la celda aerobia.....	276
Fig. 93. Distribución espacial del contenido en Cu en el sustrato de la celda aerobia, tras 8 meses de funcionamiento. Distribución superficial y según una sección longitudinal.....	278
Fig. 94. Contenidos en Cu en las diferentes partes de los vegetales, antes y después del tratamiento.....	281
Fig. 95. Ciclo del nitrógeno (modificado de Meehan, 2001).....	288
Fig. 96. Diseño propuesto del sistema pasivo definitivo a escala real.....	298



INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Constantes de formación de los cianuros metálicos más habituales.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 2. Métodos analíticos normalizados y métodos empleados en el análisis de las diferentes especies de compuestos cianurados.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 3. Vías de degradación de compuestos cianurados, los microorganismos responsables y la reacción relevante.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 4. Comparación de las aplicaciones principales de los métodos de oxidación.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabla 5. Degradación natural del cianuro en balsas de estériles.....</i>	<i>169</i>
<i>Tabla 6. Transformaciones medioambientales sufridas por los compuestos de cianuro en los distintos medios.....</i>	<i>171</i>
<i>Tabla 7. Valores medios de la eliminación de cianuro disuelto y de cianuro WAD en la cascada de oxidación/aireación con recirculación y en el blanco.....</i>	<i>189</i>
<i>Tabla 8. Contenidos del influente y efluente de la experiencia 6.5 en los distintos tipos de compuestos cianurados.....</i>	<i>202</i>
<i>Tabla 9. Resumen de las eficiencias de los sistemas probados en laboratorio para la eliminación del cianuro.....</i>	<i>219</i>
<i>Tabla 10. Rangos de variación en las especies disueltas en la solución a tratar (influyente).....</i>	<i>241</i>
<i>Tabla 11. Contenido inicial en metales y metaloides (ppm) del sustrato orgánico de la celda aerobia.....</i>	<i>242</i>
<i>Tabla 12. Contenidos iniciales en metales y metaloides (ppm) en una muestra representativa del sustrato utilizado en la celda aerobia.....</i>	<i>244</i>
<i>Tabla 13. Contenidos iniciales en metales y metaloides (ppm) en las diferentes partes de los vegetales utilizados en el tratamiento.....</i>	<i>245</i>
<i>Tabla 14. Relación de parámetros en el humedal, para distintos regímenes teóricos de funcionamiento.....</i>	<i>247</i>
<i>Tabla 15. Valores medios de los registros de turbidez y oxígeno disuelto de la solución, en los diferentes puntos de la línea de tratamiento.....</i>	<i>257</i>
<i>Tabla 16. Valores medios de los registros de turbidez y oxígeno disuelto de la solución, en los diferentes puntos de la línea de blanco.....</i>	<i>267</i>
<i>Tabla 17. Contenido en metales y metaloides del sustrato de la celda anaerobia al final del experimento.....</i>	<i>274</i>
<i>Tabla 18. Contenido en metales y metaloides del sustrato de la celda aerobia al final del experimento.....</i>	<i>277</i>
<i>Tabla 19. Contenido en metales y metaloides (ppm) en las diferentes partes de los vegetales, tras un periodo de 8 meses de funcionamiento del sistema.....</i>	<i>280</i>
<i>Tabla 20. Resumen de los valores de las eficiencias en cuanto a la eliminación de contaminantes en las diferentes celdas y líneas del tratamiento.....</i>	<i>287</i>





0. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Con frecuencia, el nivel de una sociedad se mide por los usos que cada nación hace de sus propios recursos minerales o de los importados. Efectivamente, si se compara el PIB per cápita, como indicador de bienestar o desarrollo económico, con el consumo de minerales per cápita, se aprecia que existe una correlación positiva entre ambas variables. Así, los minerales y la sociedad han estado ligados desde los tiempos más remotos de la humanidad, conociéndose entonces las etapas prehistóricas con los nombres de Edad de Piedra, Edad de Hierro y Edad de Bronce, en clara alusión a la naturaleza de los utensilios en ellas empleados. Aún en los tiempos contemporáneos, se puede decir que tal relación se mantiene, habiéndose pasado de una Edad del Petróleo a la Edad del Silicio, en la cual nos encontramos inmersos. Resulta sencillo entender que en cualquier instante de nuestra vida cotidiana los minerales están siempre presentes. Para fabricar un coche de tipo medio son necesarios al menos 5 metales diferentes; para construir un televisor o un ordenador personal se precisan 35 elementos diferentes, para un teléfono 30, para la pasta de dientes 5, y así con un sin fin de productos y equipos. Resulta, pues, patente el papel fundamental que juega la minería en el contexto económico e incluso en el proceso para alcanzar la calidad de vida deseada.

La historia del hombre es entonces la historia de quien aprende a transformarse a sí mismo y busca una relación responsable con la naturaleza. Desde los tiempos iniciales, el hombre ha establecido con los metales un camino de búsqueda y de encuentro, de ciencia, arte, trabajo y perseverancia. Así, ha inventado procesos y técnicas para conquistar la riqueza del subsuelo. La voluntad y la imaginación han sido vitales para hallar procesos adecuados en el beneficio de cada metal.



De todos los metales conocidos, el oro fue uno de los más utilizados y preciados ya desde la más remota antigüedad, principalmente por sus propiedades físicas (encontrarse en estado nativo, presentar una adecuada maleabilidad y un bello aspecto, etc). En diversos yacimientos arqueológicos se han encontrado multitud de joyas de distintos tamaños y figuras que pertenecen al Neolítico, y ya en el s. II a. de C. empezó a utilizarse el oro como patrón de intercambio, en forma de lingotes y discos sellados. No obstante, algunos yacimientos, como los de Nubia (Egipto) y los de Tarsis y la India, se agotaron con rapidez, por lo que las monedas de oro fueron más bien escasas, a excepción de las que fabricaban persas y macedonios.



Fig. 1. El proceso de la concentración de oro, según Agrícola. Grabado en su obra "De Re Metallica" (1556)

El Imperio romano fue también deficitario del preciado metal, mientras que árabes y bizantinos pudieron seguir acuñando moneda. Hacia el s. XIII y durante toda la Edad Media, occidente acuñó de nuevo monedas de oro (ducados



y florines, principalmente), adquiriendo el metal de las minas de Sudán y de Guinea, pero su relativa escasez hizo que fueran más abundantes las monedas de plata (bimetalismo). El descubrimiento de América trajo consigo un flujo extraordinario del metal precioso, que pasó entonces a tener un papel de considerable relevancia en la economía europea. El posterior hallazgo de nuevos yacimientos (California, Australia y Sudáfrica, entre otros) hizo aumentar la producción de oro hasta situarlo en primer lugar entre todos los metales, a principios del s. XIX, aunque posteriormente fue reduciéndose hasta ocupar en la actualidad el quinto lugar. Diversos factores contribuyeron a convertir el oro, durante siglos, no sólo en la más adecuada mercancía de intercambio sino incluso en el patrón internacional y en la reserva oficial de cobertura de la emisión de papel moneda. Entre estos factores destacan su relativa escasez, su homogeneidad, la práctica indestructibilidad de sus aleaciones y la considerable estabilidad de su valor. De libre acuñación en la mayoría de países hasta el s. XIX, se convirtió a partir de entonces en un monopolio, coincidiendo con la Revolución Industrial y, en especial, con su extendida cualidad de reserva en la emisión de papel moneda. En la actualidad, la demanda de oro se orienta a la monetización, al atesoramiento y a determinados usos industriales. La producción mayoritaria se halla en las minas de la República de Sudáfrica, desde donde llega a los mercados internacionales que, tradicionalmente, se sitúan en las ciudades de Nueva York, Londres, Zurich y París. Cabe citar otros centros productores, como Canadá, cuyo oro es absorbido casi en su totalidad por el mercado de E.E. U.U., y la antigua Unión Soviética, cuya producción pasa en parte a los países occidentales con el fin primordial de cubrir su deficitaria balanza de pagos. En las últimas décadas, en casi todos los países la emisión de moneda ha superado con creces sus reservas reales de oro, hasta el punto de que éstas no cubren ni tan sólo el 50 % de la moneda circulante. Por esta causa, y también por otros factores (como el hecho de que el oro circulante en el mercado negro alcanza hasta un 25



% del total), el valor del oro sufre considerables fluctuaciones, y ello pese a los numerosos acuerdos tendentes a estabilizar la estructura financiera internacional.

Debido a su intensiva prospección y explotación desde hace siglos, y al igual que ha ocurrido con otros metales, las operaciones mineras han derivado, inevitablemente, en la explotación de yacimientos cada vez de menor ley. Hasta el siglo XIX los yacimientos explotados contenían el oro en su forma nativa y/o libre, siendo entonces el proceso metalúrgico muy sencillo: métodos gravimétricos simples para el oro nativo y amalgamación con mercurio para el oro libre. Al ir agotándose las reservas mundiales donde el oro se manifestaba en estas formas, la tecnología metalúrgica se vio obligada a implementar nuevas técnicas que hicieran posible la extracción de oro en condiciones menos favorables de recuperación. El proceso que dio solución al problema apareció a finales del siglo XIX: **la cianuración**. En líneas generales, el proceso consiste en la trituración y molienda de los minerales auríferos y el enriquecimiento del producto por métodos de flotación. Posteriormente, si la mena es rica en oro libre, se puede provocar una amalgama con mercurio, de la que se separará el oro por destilación. Los minerales de muy baja ley, que actualmente, como se ha apuntado, son la inmensa mayoría y los residuos de la amalgamación siguen otro proceso, consistente en tratar con cianuro (generalmente sódico) la pulpa concentrada del mineral, de modo que se forma aurocianuro de sodio, del cual se desplaza el metal tratándolo con zinc o carbón activado y eliminando luego las trazas de éstos con ácido sulfúrico. Tras la cianuración, la pulpa residual se pasa a un proceso de detoxificación para descargarla de los componentes cianurados formados durante la lixiviación. La plata se encuentra casi siempre presente en el oro no purificado, por lo que éste debe someterse a un proceso electrolítico para alcanzar una mayor pureza. La pobre dureza del oro obliga a usarlo en aleación con otros metales en muchas de sus aplicaciones, en una proporción que depende



de su finalidad. Así, la aleación de acuñación contiene un 90 % de oro y un 10 % de cobre; en el oro de 18 quilates, éste está presente en una proporción del 75 %, junto con la plata (del 10 al 20 %) y el cobre (del 5 al 15 %). En joyería se utilizan diversas aleaciones, entre ellas el llamado oro blanco, que contiene un 50 % de oro y un 50 % de plata, platino o níquel.

El cianuro: evolución histórica.

El término “cianuro” sirve para designar a una familia de compuestos químicos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple ($C\equiv N$). Los compuestos orgánicos que contienen este grupo se denominan “nitrilos”. Generalmente, este término tiene connotaciones negativas debido a que muchos de sus compuestos presentan propiedades sumamente tóxicas o letales, como lo explica su aplicación en venenos, universalmente conocida por su uso durante la segunda guerra mundial en los campos de concentración. Aunque las preocupaciones ambientales por el uso del cianuro en minería se han hecho más públicas sólo en los últimos años, realmente existe una larga historia sobre el uso del cianuro en procesos metalúrgicos y otros procesos en todo el mundo. Dippel y Diesbach descubrieron el “azul de Prusia” (ferrocianuro de hierro) en 1704. El primer trabajo bien documentado fueron los estudios de Scheele sobre la solubilidad del oro en soluciones de cianuro que datan de 1783, en Suecia. La química oro-cianuro se estudió activamente a mediados del siglo XIX en Inglaterra (Faraday), Alemania (Elsner) y Rusia (Elkington y Bagration). Alrededor de 1840, Elkington obtuvo una patente por el uso de soluciones de cianuro de potasio para galvanoplastiar oro y plata. Elsner lideró la evaluación del papel del oxígeno en la disolución del oro mediante soluciones de cianuro. La



“Ecuación de Elsner”, que describe la extracción del oro del mineral mediante el cianuro, se conoció en 1846.

Las patentes formalizadas por McArthur y los hermanos Forrest en 1887 y 1888 establecieron el proceso vigente de cianuración; el uso de la disolución de cianuro y la precipitación por medio del zinc (el bien conocido y mundialmente aplicado proceso “Merril-Crowe”). Sin embargo, existían patentes anteriores en los Estados Unidos relacionadas con la lixiviación con cianuro (Rae en 1869) y la recuperación a partir de soluciones cloradas utilizando carbón vegetal (Davis en 1880). La primera planta de cianuración a escala comercial comenzó a funcionar en la Mina Crown en Nueva Zelanda en 1889, y hacia 1904 los procesos de cianuración también estaban en marcha en Sudáfrica, Australia, Estados Unidos, México y Francia. Por consiguiente, a comienzos de siglo, el uso del cianuro para extraer oro de mineral de baja ley ya era una tecnología metalúrgica plenamente establecida.

La minería es una actividad industrial que utiliza actualmente una cantidad significativa de cianuro, aproximadamente un 20% de la producción total, según se muestra en la siguiente figura (2). Una representación esquemática del proceso global de producción de oro se muestra en la figura 3.



Fig. 2. Porción de la producción mundial de cianuro utilizado en minería (según Mudder, 1999).

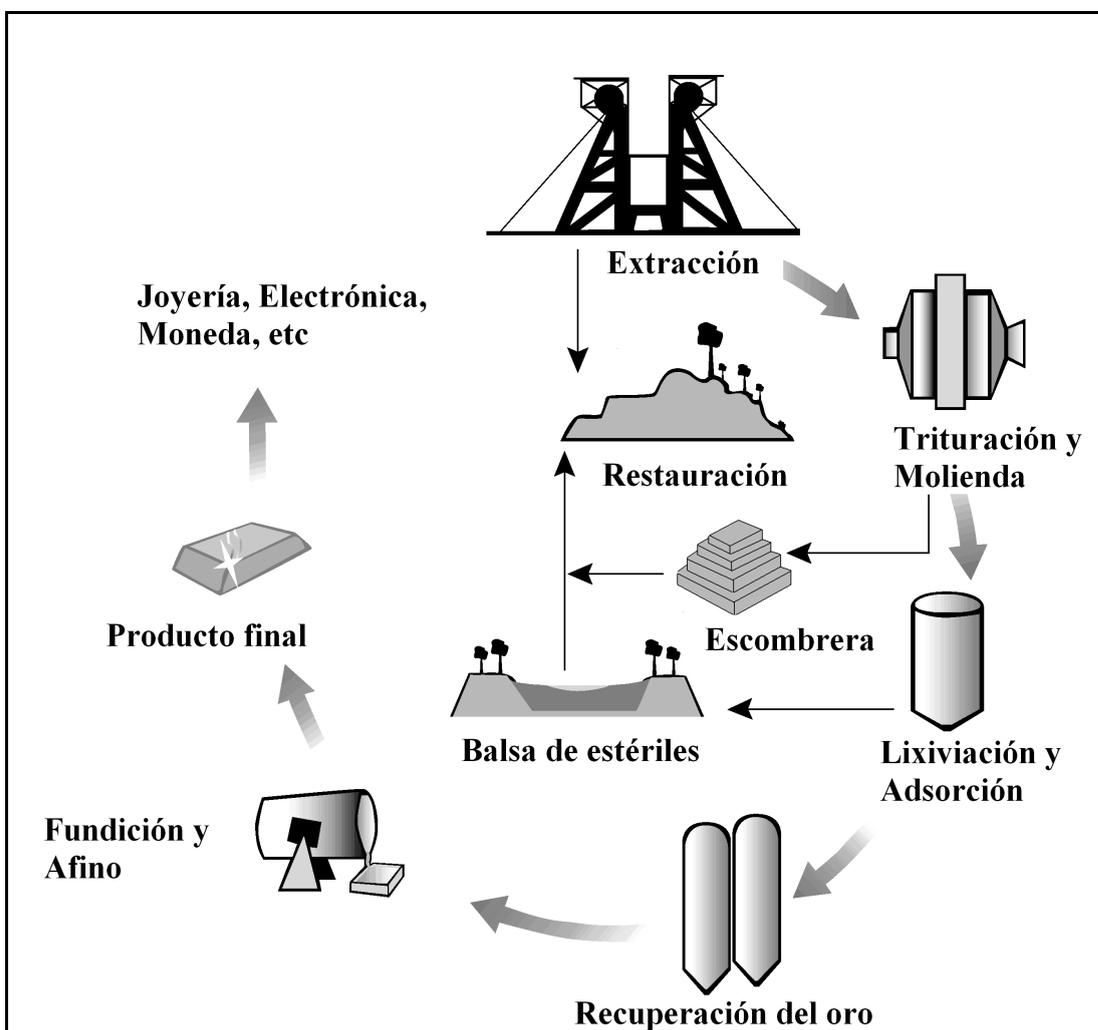


Fig. 3. Representación esquemática del proceso de producción de oro (modificado de Mudder, 1999).

Desde 1887, las soluciones de cianuro se han utilizado principalmente para extraer oro y plata de materiales minerales, que de otro modo no podrían extraerse eficazmente. Además, el cianuro se utiliza en concentraciones bajas como un reactivo de flotación para ayudar a recuperar metales base como el plomo, el cobre y el zinc.



El carbono y el nitrógeno, los dos elementos que forman el cianuro, se encuentran omnipresentes en nuestro entorno. Juntos forman casi el 80% del aire que respiramos y ambos están presentes en las moléculas orgánicas que son la base de todas las formas de vida. El cianuro de hidrógeno se formó en las primeras etapas del desarrollo de nuestro planeta como precursor de los aminoácidos, a partir de los cuales evolucionó la vida sobre la tierra. El cianuro también se forma naturalmente: algunas plantas y animales lo producen y utilizan como un mecanismo de protección que los convierte en una fuente alimenticia poco atractiva. Muchos organismos pueden adaptarse, en cierta medida, a la presencia del cianuro y/o eliminar su toxicidad.

Una fuente natural de cianuro de hidrógeno (HCN) es un compuesto similar al azúcar llamado amigdalina, que existe en muchas frutas, verduras, semillas y nueces, entre ellos los damascos, brotes de poroto, castañas de cajú, cerezas, castañas, maíz, judías, lentejas, nectarinas, duraznos, maníes, pecanas, pistachos, papas, soja y otras nueces. En el corazón de la almendra amarga hay aproximadamente 1 mg de HCN en forma de amigdalina.

Producción y manipulación del cianuro

Como se ha apuntado, “cianuro” es un término general que se aplica a un grupo de sustancias químicas que contienen carbono y nitrógeno (para una descripción más detallada, ver capítulo 1). Los compuestos de cianuro contienen sustancias químicas que se encuentran presentes en la naturaleza o que han sido producidas por el hombre. Existen más de 2.000 fuentes naturales de cianuro; entre ellas, distintas especies de artrópodos, insectos, bacterias, algas, hongos y plantas superiores. Las principales formas de cianuro producidas por el hombre (antrópicas) son el cianuro de hidrógeno gaseoso y el cianuro sólido de sodio y de



potasio. Además de en el sector minero y, debido a sus propiedades únicas, el cianuro se utiliza en la fabricación de partes metálicas y en numerosos productos orgánicos comunes como los plásticos, las telas sintéticas, los fertilizantes, los herbicidas, los tintes y los productos farmacéuticos. Existe una justificable preocupación pública por el uso del cianuro en ambientes industriales, ya que, como se ha apuntado anteriormente, el cianuro es una sustancia tóxica que puede ser letal si se ingiere o se inhala en cantidades suficientes. Esto también sucede con muchas otras sustancias químicas como la gasolina y los productos habituales para la limpieza del hogar. Así, el conocimiento de los procedimientos adecuados de manipulación y una actitud responsable son fundamentales para el uso seguro y beneficioso del cianuro, al igual que miles de otras sustancias químicas que se utilizan en nuestros procesos industriales modernos

El cianuro se produce industrialmente de dos maneras: como subproducto de la fabricación de fibras acrílicas y de ciertos plásticos o mediante la combinación de gas natural y amoníaco a altas temperaturas y presiones para producir ácido cianhídrico (HCN, cianuro de hidrógeno gaseoso). Posteriormente, el cianuro de hidrógeno gaseoso se puede combinar con hidróxido de sodio (NaOH) para producir cianuro de sodio (NaCN) y agua. Luego se elimina el agua mediante secado y filtrado y el cianuro de sodio se convierte generalmente en briquetas blancas y sólidas (de aproximadamente 10 centímetros cuadrados), que se mantienen a temperatura y humedad controladas.

En el mundo hay actualmente cuatro productores primarios de cianuro (sólido, líquido y gaseoso): Dupont, (Estados Unidos), ICI, (Inglaterra), Orica (Australia) y Degussa Corporation (Alemania) (Mudder, 1999).

La producción anual mundial es de aproximadamente 1,4 millones de toneladas de HCN (dato de 1996, considerándose como constante el uso del mismo en la minería durante la última década). Tal como se mencionó



anteriormente, el 20% de la producción total de HCN se usa para producir cianuro de sodio (NaCN) y el 80% restante se usa en numerosas actividades industriales, por ejemplo, en la producción de compuestos químicos. Los tres productores primarios son importantes fabricantes internacionales de productos químicos que comprenden la responsabilidad que tienen respecto de sus productos. Por ejemplo, las políticas formales de estas empresas aseguran la venta de cianuro sólo a compañías que tengan la capacidad y el compromiso de proteger a los trabajadores, al público y al medioambiente.

Las compañías mineras mantienen programas especiales de capacitación para todos los empleados que trabajan con el cianuro o cerca de él. También tienen planes de seguridad y manipulación de materiales que han sido preparados por higienistas industriales cualificados y supervisados por funcionarios de seguridad del proyecto. Estos planes de salud y seguridad asignan responsabilidades a los empleados y controlan el manejo y el uso del cianuro de sodio desde su llegada al emplazamiento de la mina y durante todo el proceso metalúrgico. Monitores de gas de área, adecuada vestimenta protectora, aparatos respiratorios autónomos y puestos de primeros auxilios equipados con lavajos y duchas son utilizados en las operaciones de manipulación de cianuro en las minas. Los programas modernos de higiene industrial en las operaciones mineras del oro han sido eficaces para reducir al mínimo el envenenamiento accidental con cianuro en los emplazamientos mineros. En efecto, una búsqueda en los registros de accidentes industriales en Australia, Canadá, Nueva Zelanda y los Estados Unidos ha revelado sólo dos muertes accidentales en las que estuvo involucrado el cianuro en minas de oro durante los últimos 100 años, el primero de los cuales no estuvo directamente relacionado con la recuperación de oro y el segundo tuvo lugar cuando una persona entró a un espacio cerrado, un error fatal.



Usos industriales del cianuro

El cianuro es uno de los principales compuestos utilizados por la industria química debido a su composición de carbono y nitrógeno, ambos elementos comunes, y a la facilidad con la cual reacciona con otras sustancias. Otras aplicaciones industriales incluyen la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el endurecimiento del acero, las aplicaciones fotográficas y la producción de goma sintética. Los cianuros de hierro se utilizan con frecuencia como aditivo antiaglutinante en la sal usada para derretir el hielo en los caminos. El cianuro de hidrógeno gaseoso se ha utilizado ampliamente para exterminar a los roedores y depredadores grandes, y en la práctica hortícola, para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas.

Además, el cianuro se utiliza en productos farmacéuticos como el laetril, una sustancia para combatir el cáncer, y el nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial. Los compuestos de cianuro también se utilizan en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen las cicatrices.



Objetivos

Como se visto en la introducción, las operaciones de extracción de oro generan gran variedad de productos residuales, algunos de ellos altamente tóxicos, que deben ser gestionados de acuerdo con las oportunas regulaciones medioambientales. Paralelamente al resurgimiento de la minería del oro (1972-1990) y los avances tecnológicos asociados, ha surgido una creciente preocupación medioambiental hacia un correcto manejo y gestión de los residuos generados. Así, existe una justificable preocupación pública por el uso del cianuro en ambientes industriales, ya que se trata de una sustancia altamente tóxica para cualquier forma de vida, si se ingiere o se inhala en cantidades suficiente. Sirva de ejemplo el reciente accidente en Baia Mare (Rumanía) donde la rotura de la balsa de estériles derivó en el derrame de 100.000 m³ de aguas cianuradas que, a través del Danubio, llegaron al mar Negro, devastando un gran número de especies de fauna y flora silvestre en los sistemas fluviales.

La solución residual de los procesos de cianuración empleados en la minería de oro, aún después de haber sido sometida a un proceso de detoxificación (generalmente, una oxidación, como se verá más adelante), suele tener niveles importantes de reactivo, lo que la convierte en atractiva para su reutilización: pero una vez que la planta de cianuración haya dejado de funcionar, en la balsa de estériles habrá un volumen muy importante de solución con concentraciones notables tanto de compuestos cianurados como de metales y otros iones (amonio, sulfato, nitrito, nitrato, etc) que la convierten en un residuo peligroso y delicado de gestionar. Los costes asociados a los tratamientos activos convencionales resultan a menudo difíciles de asumir, sobre todo una vez que ha cesado la producción.



Fig. 4. Vista de la balsa de estériles de la mina Pima (Arizona, EEUU).

Por otra parte, las denominadas tecnologías pasivas utilizan los procesos naturales químicos y biológicos que mejoran la calidad del agua. Idealmente, un tratamiento pasivo no requiere utilización de reactivos químicos y poco o nada de requerimientos en cuanto a operación y mantenimiento. Los costos de este tipo de tratamientos se refieren fundamentalmente a los relativos a la utilización de terreno.

Un sistema de tratamiento pasivo, de acuerdo con la definición adoptada por el consorcio integrante del proyecto de investigación PIRAMID (**P**assive **I**n situ **R**emediation of **A**cidic **M**ine/**I**ndustry **D**rainage: www.piramid.org, desarrollado entre los años 2000 y 2003 y uno de cuyos miembros era el Departamento de Explotación y Prospección de Minas de la Universidad de Oviedo), es “la mejora deliberada de la calidad del agua utilizando únicamente



fuentes energéticas derivadas de procesos naturales (p.e. fuerzas gravitatorias, energía metabólica microbiana, fotosíntesis, luz solar...) en sistemas que requieren únicamente un mantenimiento infrecuente para operar de una manera eficaz durante toda su vida útil” (PIRAMID Consortium, 2003).

Los sistemas de tratamiento pasivo utilizan procesos de eliminación de contaminantes que son más lentos que los correspondientes a los utilizados en los sistemas de tratamiento convencional, por lo que, para lograr resultados similares, se requieren mayores tiempos de reacción y mayores superficies de tratamiento.

El objetivo de aplicar sistemas de tratamiento pasivo a soluciones contaminadas, cualquiera que sea su origen, es intensificar los procesos naturales de mejora de la calidad de las aguas, de forma que tengan lugar dentro del sistema de tratamiento y no en las aguas receptoras. Dos factores importantes que determinan si el objetivo se puede alcanzar con resultados satisfactorios, son la cinética de los procesos de eliminación de contaminantes y el tiempo de retención de la solución portadora de el/los contaminantes en el sistema de tratamiento. A veces, en el caso de un emplazamiento minero particular, el tiempo de retención está limitado por la disponibilidad de terreno suficiente. Sin embargo, la cinética de los procesos de eliminación de contaminantes se puede modificar actuando sobre las condiciones medio-ambientales que existen dentro del sistema concreto de tratamiento.

Normalmente, el tamaño de un sistema de tratamiento se selecciona haciendo un balance del espacio disponible y los costes de construcción frente a la calidad del agua influente y los costes de posibles tratamientos químicos alternativos. La solución objeto de descontaminación puede ser tratada con un sistema pasivo previo o posterior a un sistema de tratamiento químico, con la



finalidad de reducir los costes de tratamiento definitivo del agua o como una potencial alternativa parcial al tratamiento químico puro.

Especialmente desde la última década del siglo pasado se ha venido estudiando con gran intensidad la posibilidad de utilización de tratamientos pasivos aplicados al agua de mina; el objetivo del presente trabajo es la evaluación de las posibilidades que este tipo de tratamientos ofrecen para eliminar los compuestos derivados del cianuro que se encuentran presentes en efluentes de procesos de cianuración.

Con la intención de definir un tratamiento adecuado para la depuración de soluciones cianuradas, fueron realizados varios ensayos de laboratorio y campo, dentro del marco del proyecto PIRAMID (UE-00-EVK1-CT-9900021). Las soluciones ensayadas, procedentes de la planta de cianuración que la compañía “Río Narcea Gold Mines” posee en Asturias, presenta notables concentraciones en algunos metales, como el cobre; un marcado carácter básico y un particularmente elevado contenido en sulfatos y otros compuestos nitrogenados. Así, se puede considerar un efluente minero-industrial representativo de la realidad existente en cualquier planta convencional de cianuración, viéndose este aspecto reforzado por el hecho de que durante el tiempo de vigencia de la investigación, se trató mineral de diversas procedencias (tanto nacional como importado) y siendo, por tanto, los resultados perfectamente extrapolables a otros casos similares.

Finalmente, se pretenden establecer y/o sugerir criterios de diseño de un sistema pasivo final a escala real para el efluente residual, tras la clausura de las labores mineras, avalado por el análisis integrado de la eficiencia de sistemas desarrollados en campo (escala piloto) y laboratorio.





1. LOS COMPUESTOS CIANURADOS

1.1. DEFINICIÓN

Una de las razones para el alto valor adjudicado al oro es su resistencia al ataque de la mayoría de los agentes químicos. Una excepción es el cianuro o, más específicamente, una solución que contiene cianuro y que disuelve el metal precioso.

Como se apuntaba en la introducción, el término “cianuro” sirve para designar a una familia de compuestos químicos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple. Algunos autores han descrito al cianuro como un pseudo-halógeno (Chatwin, 1990). Sin embargo, esta analogía no es siempre adecuada, especialmente en términos de formación de complejos metálicos (Cotton y Wilkinson, 1972).

Debido a sus propiedades químicas, el cianuro es importante tanto para la industria como para el medio ambiente. Su interés industrial deriva de que es un fuerte agente “*ligante*” en forma iónica, capaz de formar compuestos metálicos estables con casi cualquier metal pesado en bajas concentraciones.

A continuación se pasa a describir la terminología utilizada para designar los diferentes compuestos que contienen al ión cianuro (CN⁻). Se diferenciarán los términos que describen especies químicas de aquéllos que se presentan en los resultados analíticos.



1.2. TERMINOLOGÍA

En general, las distintas especies que incorporan en su composición al ión cianuro pueden ser agrupadas en alguna de las siguientes clases:

- **Ión cianuro:** este término se refiere únicamente al anión CN^- en solución.
- **HCN (molecular):** el HCN molecular es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno. Al grupo formado por el ión cianuro y el ácido cianhídrico se le conoce como “**cianuro libre**”.
- **Compuestos simples de cianuro:** son compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ión cianuro. Son las sales que provienen de reacciones ácido-base como por ejemplo, el cianuro de sodio (NaCN).
- **Compuestos complejos de cianuro:** son compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un anión que contiene al ión cianuro. El anión, denominado “complejo”, puede seguir disociándose, produciendo en última instancia un catión y varios aniones cianuro (por ejemplo, el $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$).
- **Organocianuros:** son compuestos orgánicos que contienen el grupo ciano ($\text{C}=\text{N}$), que se denominan nitrilos o cianuros de alquilo. En determinadas condiciones pueden liberar iones cianuro, de ahí que presenten un comportamiento análogo al de los cianuros simples. En la mayoría de los casos, se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, mostrando en consecuencia un comportamiento diferente de las formas inorgánicas del cianuro.
- **Cianuro Total (TCN):** se denomina así a todos los compuestos de cianuro (disueltos o no) existentes en una solución acuosa.



- **Cianuro disociable en ácido débil o cianuro WAD (*Weak Acid Dissociable*):** es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4,5.
- **Cianuro disociable en ácido fuerte o cianuro SAD (*Strong Acid Dissociable*):** es otro término analítico utilizado para designar a compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (en torno a 2).
- **Compuestos derivados del cianuro (*“cyanide related compounds”*):** son compuestos esencialmente no tóxicos que proceden de las transformaciones de compuestos cianurados. Los más importantes son el tiocianato (SCN^-), el cianato (CNO^-), los iones nitrato (NO_3^{2-}) y nitrito (NO_2^-) y el amoníaco (NH_3).

1.3. EL CIANURO EN SOLUCIÓN

Después de haber extraído el oro por medio de procesos hidrometalúrgicos, pueden estar presentes cuatro tipos principales de compuestos de cianuro en los efluentes residuales o en las soluciones de los procesos: cianuro libre, cianuro WAD, cianuro SAD y formas cianuradas insolubles. Juntos, los cuatro tipos de compuestos constituyen el denominado “cianuro total”. El conocimiento de sus propiedades físico-químicas y de su comportamiento en solución será clave para comprender su importancia respecto de la seguridad y el medioambiente.

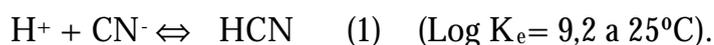
En las siguientes secciones se revisan las propiedades químicas de los compuestos de cianuro que clásicamente se presentan en solución en los efluentes de los procesos de cianuración (ver capítulo 2).



Los compuestos cianurados existen a temperatura estándar (25°C) en fase sólida, líquida y/o gaseosa, y bajo diferentes formas moleculares e iónicas.

1.3.1. Cianuro libre

“Cianuro libre” es el término utilizado para describir tanto al ión cianuro (CN⁻) que se disuelve en el agua del proceso, como al ácido cianhídrico (HCN) que se forma en la solución. En los procesos de cianuración mineros, las briquetas sólidas de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el anión de sodio (Na⁺) y el ión cianuro (CN⁻). El ión cianuro se puede combinar luego con el ión hidrógeno para formar HCN molecular, según la reacción:



En solución acuosa, sería más acertado considerar el siguiente equilibrio:



La medida en que esta reacción se desplace a uno u otro lado depende casi exclusivamente del pH de la solución. Si el pH no es muy elevado, la concentración de protones (H⁺) en el agua será importante y la reacción (1) se encontrará desplazada a la derecha, según la figura 5, y de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Así, a valores de pH bajos, predominará el ácido cianhídrico (fase estable) sobre el ión cianuro. En cambio, si el pH es elevado, la concentración de protones será pequeña y la reacción (1) estará desplazada hacia la izquierda, predominando entonces la forma iónica. En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN⁻ son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9,4. Las proporciones relativas de ambos compuestos en función del pH quedan reflejadas en la siguiente gráfica (modificada de Scott y Engles, 1981):

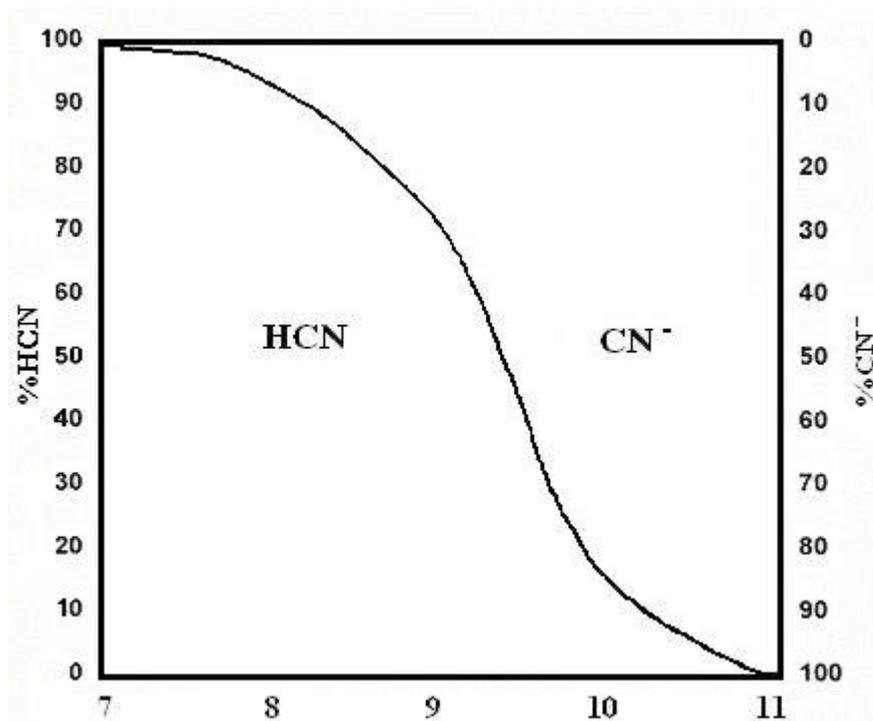


Fig 5. Equilibrio HCN/CN en función del pH.

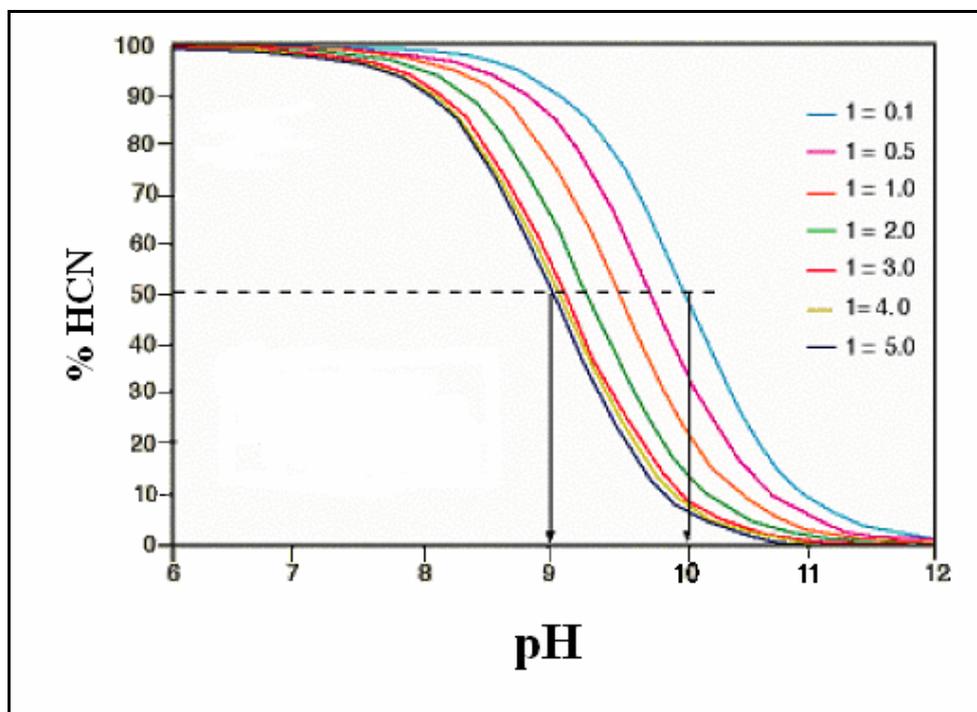


Fig 6. Variación del balance HCN/CN con la salinidad.



Sólo el CN^- forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas, razón ésta por la que los procesos de cianuración deben operar a valores de pH elevados; de otra forma, su reactivo ligante (CN^-) se perdería por volatilización, ya que el punto de ebullición del ácido cianhídrico es de $25,7^\circ\text{C}$ y posee una elevada presión de vapor (100 KPa a 25°C) (Meehan, 2001). Así, con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de ácido cianhídrico en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los posibles protones que pueda haber en solución.

En la planta de extracción de oro, los operadores mantienen el pH de la solución a valores cercanos a 10,5 con el fin de impedir la volatilización. Esto preserva el cianuro en el sistema de extracción de oro, donde es necesario y, al mismo tiempo, limita el riesgo de inhalación por parte de los trabajadores de altas concentraciones de HCN gaseoso en un espacio cerrado.

El cálculo de la pérdida podría efectuarse aplicando la ley de Henry para hallar la concentración de HCN gaseoso en el aire, en contacto con una solución acuosa de HCN;

$$P_{\text{HCN}} = H \cdot X_{\text{HCN}} \quad (3)$$

donde, P_{HCN} es la presión parcial del HCN en la fase gaseosa, H la constante de Henry y X_{HCN} la fracción molar del HCN en la fase líquida.

La presencia de otras especies químicas parece reducir la presión parcial del HCN que se encuentra en solución, puesto que se trata de un compuesto muy reactivo.

Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante procesos de tratamiento relativamente sencillos y mecanismos naturales de atenuación (según se ha comentado, la



medida en que el mecanismo de eliminación sea eficiente, tendrá una fuerte dependencia del pH, que es el parámetro que define cuál es la fase estable en la solución). Los procesos biológicos, químicos y físicos que afectan a las concentraciones de cianuro en el agua, el suelo y el aire han sido extensamente estudiados durante las dos décadas pasadas, de modo que su comportamiento en el ambiente es bien conocido (ver capítulo 2).

El cianuro libre no es persistente en la mayoría de las aguas continentales porque el pH de dichas aguas generalmente es lo bastante bajo (en torno a 8), como para que el HCN se volatilice y disperse. La volatilidad del cianuro de hidrógeno y su posterior transformación en compuestos benignos (siendo los productos intermedios muy poco tóxicos) en el aire son importantes porque actúan como un mecanismo natural que controla las concentraciones de cianuro libre en los efluentes residuales y de los procesos en las minas (Schmid *et al.* (1981) estiman que un 90% de la pérdida de cianuro en balsas de estériles es debido a la volatilización del HCN, proceso para el que sugiere una cinética de primer orden, ver capítulo 7). Los procesos naturales pueden reducir por sí solos a valores muy bajos la concentración de cianuro libre de las soluciones en lugares al aire libre en las instalaciones de producción de oro, tales como balsas de estériles, a menudo a niveles por debajo de lo establecido en los reglamentos o incluso por debajo de los límites de detección, **siempre que la atenuación natural disponga de tiempo para hacerse efectiva** y las condiciones climáticas del emplazamiento sean adecuadas (Botz y Mudder, 2000).

Los metales del Grupo de Transición de la tabla periódica pueden formar complejos estables de cianuro en presencia de un exceso de iones cianuro. En los casos donde se forman complejos estables de alta coordinación con el catión, es posible que la formación de estos complejos consuma el ión cianuro disponible,



dejando una porción del catión para que se hidrolice y precipite como un hidróxido (Sharpe, 1976).

Con estos metales y a un nivel bajo de pH, el ión cianuro podría asociarse con el ión hidrógeno disponible debido a la naturaleza débilmente ácida del cianuro de hidrógeno, incrementando el pH y fomentando la hidrólisis del metal. La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición del bloque “d” de la tabla periódica y sus vecinos como son Zn, Cd y Hg (Cotton y Wilkinson, 1972). Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos (Marsden y House, 1993). Los complejos mixtos, como $[M(CN)_5X]^n$, donde X puede ser H_2O , NH_3 , CO, NO, H o un halógeno son bastante conocidos.

La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, que a su vez reacciona con el ión cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ión cianuro libre.

Los cianuros complejos no llegan rápidamente al equilibrio y éste puede verse afectado por variables externas no consideradas durante la medición de las constantes de formación. Un complejo inestable alcanzará el equilibrio con el cianuro libre rápidamente, mientras que no sucedería lo mismo con un complejo cinéticamente estable.

1.3.2. Complejos de cianuro

Aunque las soluciones que contienen cianuro se utilizan en minería porque reaccionan con el oro (logran complejarlo en un compuesto soluble), también reaccionan con otros metales. El mineral aurífero casi siempre contiene otros

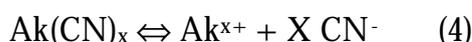


metales, entre ellos hierro, cobre, zinc, níquel y plata, así como otros elementos, como el arsénico. En la mayoría de los cuerpos mineralizados, las concentraciones de otros metales, en general, son mayores que la concentración de oro en varios órdenes de magnitud. Por ejemplo, un mineral aurífero de baja ley apropiado para lixiviación con cianuro podría contener 0,5 a 1 g/t de oro. Los análisis químicos de las soluciones utilizadas en los procesos y de los efluentes residuales derivados del procesamiento indican que la mayor parte del cianuro en solución está químicamente ligado a otros metales, distintos de las pequeñas cantidades de oro o plata.

Cuando los elementos químicos se combinan en una solución para formar especies solubles, en la literatura específica se refieren a ellas como “*complejos*”. Existe una amplia gama de interacciones químicas y físicas entre los componentes de los complejos. Algunos complejos son muy estables, mientras que otros se destruyen fácilmente. Los químicos analíticos pueden definir la estabilidad relativa de los complejos de cianuro de diferentes metales con gran precisión. La evaluación de la cantidad y los tipos de cianuro es importante para todos los aspectos del uso del cianuro. Es particularmente importante poder distinguir tanto con exactitud como con precisión entre los distintos compuestos de cianuro para asegurar la elección de una metodología eficaz de detoxificación.

1.3.2.1. Compuestos cianurados simples (o cianuros alcalinos)

Se denominan así a las diferentes sales del ácido cianhídrico que se disuelven completamente en solución, liberando el correspondiente catión alcalino e iones cianuro, según la siguiente reacción:

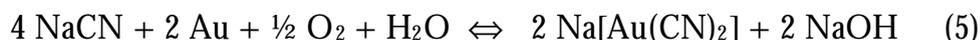




donde “Ak” representa un álcali cualquiera, siendo los más comunes el Na, el K y el Ca.

Según la reacción 2, el ión CN^- liberado podrá reaccionar con el disolvente para formar HCN, en función del pH de la solución. Los compuestos cianurados simples no poseen carga eléctrica (las cargas positivas del álcali son igual en número al número de iones cianuro necesarios para formar la molécula) y pueden existir en forma sólida. Estos compuestos son muy solubles en agua, siendo su disociación completa e instantánea al entrar en solución (la constante de hidrólisis para el cianuro de sodio es de $2,51 \cdot 10^{-5}$ a 25°C).

De especial consideración resulta en este estudio el cianuro de sodio (NaCN), al ser el compuesto utilizado más comúnmente como materia prima para la obtención del ión cianuro en las plantas de cianuración. La recuperación del oro y/o plata se puede representar mediante la ecuación de Elsner, una de cuyas formas puede ser la siguiente:



El cianuro de sodio es producido por un complejo proceso de neutralización, cuyo fundamento químico no es otro que la conversión estequiométrica de hidróxido de sodio en solución con ácido cianhídrico para producir el cianuro sódico:



El producto es concentrado a alta temperatura y reducida presión mediante la evaporación del otro producto de la reacción 6, el agua. Entonces, el cianuro de sodio precipita y es recuperado en forma de pequeños cristales (ver figura 7) en una agrupación de consistencia pastosa de donde es separado, secado y transformado a su forma comercial (granulado, en polvo o en briquetas).

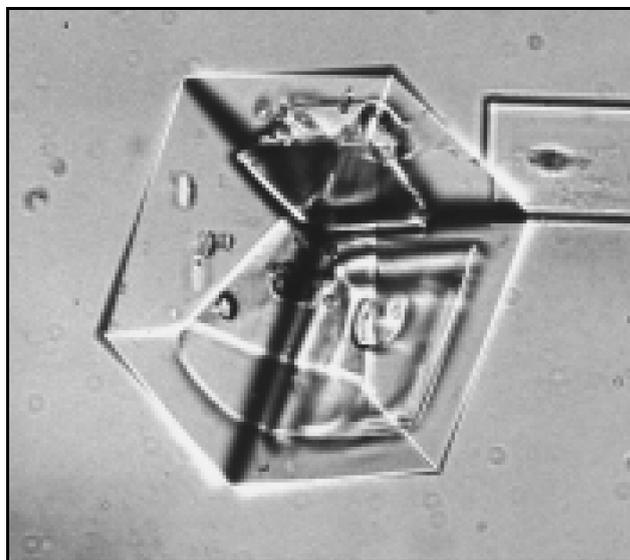
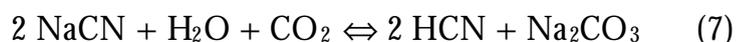


Fig. 7. Vista microscópica de un cristal de cianuro de sodio (cúbico entre 20 y 850° C). Tomada de Mudder, 1999.

Los cianuros alcalinos son estables, incluso a temperaturas moderadamente elevadas, siempre en ausencia de aire, CO₂ y/o humedad. Cabe destacar que, en aire húmedo, incluso a temperatura ambiente, los cianuros alcalinos son lentamente descompuestos según la reacción (7), para producir ácido cianhídrico, lo que puede dar lugar a posibles envenenamientos durante la manipulación del cianuro alcalino.



Para reducir riesgos y facilitar la manipulación, el cianuro alcalino se suele proporcionar con una pequeña cantidad de hidróxido alcalino (generalmente, cal apagada), que es muy ávido por el CO₂ para formar carbonato y agua.



1.3.2.2. Complejos débiles y fuertes de cianuro

Convencionalmente, los químicos en cianuro distinguen entre los complejos “débiles” y “fuertes” de cianuro. Los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros “disociables en ácidos débiles” o cianuros WAD, pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. Por otra parte, los complejos fuertes de cianuro (“disociables en ácidos fuertes” o cianuros SAD) se degradan mucho más lentamente que el cianuro WAD en condiciones químicas y físicas normales.

El cianuro libre (HCN y CN⁻), puede formar entonces, en solución, diversos cianuros metálicos según la reacción:



Entonces, estos compuestos cianurados pueden ser agrupados en las dos categorías anteriores, según su estabilidad relativa: “*Weak Acid Dissociable Cyanides*” (CNwad) si $\text{Log } K = 30$ y “*Strong Acid Dissociable Cyanides*” (CNsad) si $\text{Log } K > 30$, donde K representa el valor de la constante de equilibrio para la reacción 8. Esta clasificación es muy usada en el análisis de soluciones de los procesos de cianuración debido a que ayuda a caracterizar muy bien el comportamiento de las especies cianuradas presentes, evitando, a la vez, el proporcionar detalladamente información analítica sobre cada uno de los compuestos cianurados presentes, simplificando así enormemente los procedimientos analíticos (Marsden y House, 1993).

Los complejos débiles incluyen complejos de cianuro de cadmio, cobre y zinc, entre otros. Al igual que ocurre en el caso de la formación del ácido cianhídrico, el grado en que se disocian estos complejos depende en gran medida del pH de la solución.



Reacción	Log K (25°C)
$H^+ + CN^- \rightleftharpoons HCN$	9,2
$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons CdCN^+$	5,6
$Cu^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_2^-$	18,8
$Cu^+ + 3CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_3^{2-}$	23,5
$Cu^+ + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{3-}$	30,3
$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	35,4
$Co^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons Co(CN)_6^{3-}$	64
$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}$	43,5
$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	31,8
$Zn^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)^+$	5,3
$Zn^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_2$	11,1

Tabla 1. Constantes de formación de los cianuros metálicos más habituales (Huiatt et al, 1983)

Los complejos de cianuro con oro, plata, cobalto y hierro son fuertes y estables en solución. Esta estabilidad del complejo oro-cianuro es un factor clave en el uso del cianuro para la extracción del oro del mineral, como se ha apuntado. Una vez que el oro entra en solución ligado al cianuro, permanece complejoado con el cianuro hasta que las condiciones del proceso se cambian con el fin de recuperarlo en forma de metal. El cobalto, en general, está presente únicamente en trazas, pero el hierro está virtualmente presente en todos los materiales geológicos: así, para la gran mayoría de las condiciones de operación en plantas de cianuración, los complejos fuertes de cianuro son predominantemente cianuros de hierro (ferro y ferricianuros).

La velocidad a la cual los complejos se disocian y liberan cianuro libre en la solución depende de varios factores, entre ellos, la concentración inicial del complejo de cianuro, la temperatura, el pH y el Eh de la solución y la intensidad de la luz, especialmente de la radiación ultravioleta.



1.3.3. Compuestos derivados del cianuro

1.3.3.1. Cianato

El cianato (CNO⁻) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ión cianuro y el oxígeno (catalizado por la presencia del ión cúprico), o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, el ión hipoclorito o algunos otros (ver capítulo 3). Si el mineral a tratar contiene carbonato cúprico, el cianato se puede producir en el mismo tanque de lixiviación (en forma de NaCNO). Su formación puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato puede hidrolizarse para producir ión amonio, de la siguiente forma:



No se han llegado a entender del todo los factores que afectan la velocidad de la hidrólisis del cianato. Un estudio dirigido por Wastart (sin fecha) sobre la estabilidad del cianato indicó que éste era muy estable en soluciones sintéticas durante un período de 28 días, pero que mostraba cierta degradación en efluentes de plantas de tratamientos de minerales.

El cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro (pH de 8 a 9 y tiempos de reacción de 1,5 horas, Scott y Engles, 1981). Además, el cianato es estable en condiciones básicas pero se descompone en medio ácido para generar iones amonio (reacción 10). Algunos estudios muestran la degradación natural del cianato en las balsas de estériles (Schmidt *et al.*, 1981; Smith, 1994; Botz y

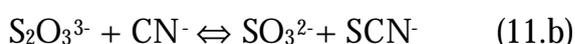
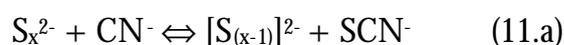


Mudder, 2000), pero no se han investigado en profundidad los mecanismos involucrados.

El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato, que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos. La literatura especializada ofrece muy poca información sobre el destino final y el comportamiento del cianato inorgánico. Asumir que el único mecanismo de descomposición del cianato es la hidrólisis para formar amoníaco y carbonato puede ser una simplificación excesiva y debería ser objeto de una investigación más detallada.

1.3.3.2. Tiocianato

El tiocianato se forma por la reacción del ión cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre, resultando ser mucho menos tóxico que el cianuro. Los tiocianatos son más estables que los cianatos y que el ión cianuro en solución acuosa. Las especies con azufre en la forma más susceptible de producir tiocianato son los polisulfuros y el tiosulfato (Smith y Mudder, 1991). Las reacciones respectivas pueden ser resumidas de la forma siguiente (Meehan, 2001):



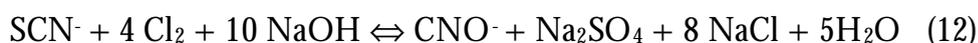
En soluciones de naturaleza neutra o básica, tanto los polisulfuros como el tiosulfato son productos de oxidación de sulfuros. La calcopirita, la calcocita, la pirrotina y el azufre nativo contribuyen con parte de su contenido en azufre a la formación de tiosulfato, mientras que el azufre de la piritita y de la esfalerita es muy poco reactivo frente al cianuro (Venter *et al.*, 2004). El tiocianato puede degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el



Thiobacillus thiooxidans, el cual lo oxida formando amoníaco y sulfato. Ciertos organismos tienen la capacidad de utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno, lo cual ocurre sólo después de agotarse todo el amoníaco disponible. Los mecanismos de descomposición química de este compuesto son lentos; además, el tiocianato es resistente a la fotodegradación. Su comportamiento como pseudohalógeno hace que pueda formar sales insolubles con la plata, el mercurio, el plomo, el cobre y el zinc. Además, puede formar complejos similares al cianuro con los metales de transición. Sin embargo, estos complejos se disocian en solución en mayor medida que los complejos equivalentes de cianuro. Por lo general, el tiocianato persistirá en la balsa de estériles o en las aguas subterráneas si es filtrado desde la balsa, en especial cuando el tiempo de retención es breve (de 2 a 3 meses).

Uno de los mecanismos más importantes que permiten a los animales eliminar el cianuro es su conversión en tiocianato por acción de enzimas del cuerpo como la rodanasa (E.P.A., 1992).

Este compuesto existe en solución principalmente como ión SCN^- . El tiocianato de hidrógeno (HSCN) posee una constante de disociación estándar de $1,4 \times 10^{-1}$ ($\text{pK}_a = 0,85$), disociándose por completo para valores de pH superiores a 2. El tiocianato puede ser oxidado químicamente por una diversidad de agentes para formar el cianato (ver capítulo 3). El cloro y el ozono pueden oxidar totalmente el tiocianato, en tanto que los agentes oxidantes con potenciales redox más bajos normalmente oxidan sólo una porción del tiocianato en efluentes, dependiendo del tiempo de residencia y la dosificación. La reacción de oxidación en la que el oxidante es el cloro es:

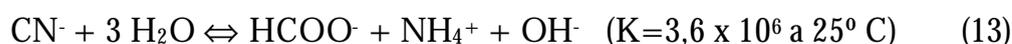




Finalmente, el cianato generado por la oxidación del tiocianato se hidroliza para formar carbonato y amoníaco, de acuerdo con la reacción (10), si el rango de pH es el adecuado.

1.3.3.3. Amoníaco

El ión cianuro se hidroliza lentamente en el agua para formar ión formiato y amonio según:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro -y por lo tanto formación de amonio- durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, es decir, a pH en torno a 10. Sin embargo, la presencia de amoníaco (en forma de ión amonio) es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, tal como se describió en la reacción 10, aunque este mecanismo no se vea favorecido a un pH alto (Sharer *et al.*, 1999).

En solución acuosa, el amoníaco libre (NH_3) existe en equilibrio con el ión amonio (NH_4^+):



El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos, no compete eficazmente con el cianuro o con el tiocianato como agente para la formación de complejos (Higgs, 1992). La concentración de amoníaco libre ($\text{pK}_a = 9,25$ a 25° C) aumenta con el pH y la temperatura. El amoníaco libre es tóxico para la mayoría de los seres vivos. Este compuesto se volatilizará en el aire a un nivel elevado de pH, pero permanecerá en solución, al igual que el ión amonio, en condiciones neutras de pH. Los



principales mecanismos de eliminación del amoníaco en el ambiente acuático son la nitrificación biológica, eliminación por las plantas y la adsorción en las arcillas.

1.4. ANÁLISIS Y MONITORIZACIÓN DEL CIANURO

Monitorizar rigurosamente el cianuro durante y después de la recuperación del oro es esencial para la buena práctica operativa y la protección de la salud y el ambiente. Con el fin de asegurar un correcto análisis de la información disponible y tomar decisiones, son necesarios rigurosos protocolos de muestreo y procedimientos analíticos. Esto exige una estricta planificación y un desempeño excelente por parte del personal entrenado para trabajar con sistemas bien diseñados y bien administrados. Los análisis de cianuro son necesarios para controlar las operaciones, evaluar la toxicidad y el cumplimiento normativo, así como para informar al público sobre la manipulación de materiales peligrosos.

Desde el punto de vista del presente estudio, el análisis de los distintos tipos de compuestos cianurados es esencial, sobre todo por la evidente importancia que tiene la calidad de la información. Los métodos empleados más intensivamente en el presente trabajo han sido tres (con ligeras variantes):

- El método de valoración con nitrato de plata para el cianuro libre.
- El método colorimétrico de la piridina-ácido barbitúrico para cianuro disuelto.
- El método del ácido pícrico (también colorimétrico) para la determinación del cianuro disociable en ácidos débiles.

Los análisis de cianuro siguiendo los métodos analíticos aprobados por la ASTM (American Society for Testing and Materials) y por la EPA (US



Environmental Protection Agency Test Methods, ver Anexo II), se han empleado en algunas ocasiones, para validar los resultados obtenidos por los procedimientos anteriormente citados y para hacerlos comparables con resultados de otros estudios anteriores. Aunque hubiera sido deseable emplear en todo momento métodos estandarizados (ASTM), esto no ha sido posible debido a que a lo largo de los dos últimos años (coincidiendo, además, que ha sido ésta la época en que se han realizado mayor número de análisis), el presente trabajo se ha desarrollado sin una financiación específica, por lo que la parte analítica ha tenido que adaptarse a los medios disponibles. A continuación se hace una breve descripción de los métodos empleados (fundamentos, medidas, interferencias y otros problemas). Las referencias y denominaciones de los métodos normalizados de análisis de las diferentes familias de compuestos cianurados quedan recogidas en el siguiente cuadro:

Familia a cuantificar	Método normalizado (ASTM)	Denominación del método
Cianuro libre	4500-CN-D	Valoración con AgNO_3
Cianuro disuelto	4500-CN-E	Método de la Piridina-Ácido barbitúrico
Cianuro WAD	4500-CN-I	Método del Ácido Pírico
Cianuro SAD	4500-CN-C	Cianuro total después de destilación
Cianuro total	4500-CN-C	Cianuro total después de destilación

Tabla 2. Métodos analíticos normalizados y métodos empleados en el análisis de las diferentes especies de compuestos cianurados.

A) Método valoración con nitrato de plata para el cianuro libre

Consiste en la valoración de un volumen conocido de muestra con una solución estándar de nitrato de plata en acetona, para formar el complejo soluble $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.



En cuanto se haya complejado todo el ión cianuro presente y exista un pequeño exceso de Ag^+ añadido, este exceso es detectado por el indicador p-dimetilaminobenzalrodanina, sensible a la plata, que vira inmediatamente de color amarillo a color salmón. Se recomienda que si el contenido en cianuro libre de la solución es inferior a 10 mg/l, se proceda con un análisis colorimétrico o potenciométrico (APHA, AWWA y WEF, 1999). La muestra debe estar preservada a valores elevados de pH para asegurar que todo el cianuro libre presente se encuentre en forma iónica. Manteniendo esta precaución, el método se considera libre de interferencias.

B) Método de la piridina-ácido barbitúrico para evaluar el cianuro disuelto

El ión cianuro forma con el cloro cloruro de cianógeno (CNCl). Éste reacciona con piridina formando dialdehído glutacónico, que condensa con ácido 1,3-dimetilbarbitúrico dando un colorante violeta de polimetilo. La lectura se hace, tras un tiempo de reacción de 30 minutos, en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 612 nm.

En la primera etapa, de los cianuros metálicos y complejos cianometálicos reaccionan sólo aquellos que se destruyen mediante hipocloruro. Este método no evalúa las especies que son insolubles en condiciones normales (ferro y ferricianuros de Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Ag, Sn y Zn) (Smith, 1994). El método ha sido ampliamente discutido (Smith y Mudder, 1991; Barton *et al.*, 1978; Kelada, 1984) por tener muchas fuentes potenciales de interferencia, fundamentalmente positivas (tiocianato, nitrato, sulfato).



C) Método del ácido pícrico para el cianuro disociable en ácidos débiles

Se trata de un método colorimétrico, que se ha mostrado como relativamente sencillo y adecuado en concentraciones desde varios cientos hasta 0,5 mg/l (Smith y Mudder, 1991). Su fundamento es el desarrollo del color de la solución a analizar, mediante la acción del ácido pícrico en presencia de níquel, y un calentamiento de la solución en agua hirviendo durante 30 minutos, como paso previo a la medida, que se realiza mediante un espectrofotómetro (parte visible del espectro, $\lambda=520$ nm). Teóricamente este método mide el cianuro de hidrógeno y los complejos de Cd, Cu, Ni, Ag y Zn (Shifrin *et al.*, 1996), hecho que actualmente se pone en entredicho, ya que se cree que puede disolver otros complejos (Mudder, comunicación personal). Puede haber interferencias si la solución a analizar contienen cianuros de hierro y se encuentra sometida a la acción de algún tipo de radiación ultravioleta (siempre serán sobreestimaciones).





2. PRINCIPIOS DE LA PRODUCCIÓN DE ORO. HIDROMETALURGIA Y TIPOS DE SOLUCIONES

2.1. EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL ORO

De forma resumida, el proceso completo puede quedar esquematizado en tres pasos:

2.1.1. Molienda, trituración y clasificación

Se trata de un proceso de unas 24 horas de duración. El mineral es acopiado (1, figura 8) en la planta de cianuración. En la cinta transportadora que va a la molienda primaria, se le añade cal (2) para ajustar el pH. A continuación, la molienda primaria consiste habitualmente en una trituradora de mandíbulas (3), desde donde la mezcla triturada es pasada a un molino semiautógeno (4). El proceso reduce la roca a un fino polvo.

Para asegurar que la roca está finamente molida, el molino autógeno posee un trómel clasificador (5), que hace la función de criba. El mineral retenido en el trómel es enviado, por medio de circuito a un separador magnético (12) donde se recuperan las bolas de acero del molino semiautógeno. Antes de alimentarlo de nuevo al molino semiautógeno, se procede a una nueva molienda primaria (13) en una trituradora cónica.

La pasta pasa entonces del trómel a un tanque alimentador (6) y de aquí a un hidrociclón primario (7). Los finos son bombeados y, previo paso por un tanque intermedio (8), son conducidos a un segundo hidrociclón (9), pasando los gruesos (el rechazo) de nuevo a un circuito de molienda autógena (14). El pasante del cuerpo de hidrociclones va a una criba (10). El rechazo de esta criba es



molido de nuevo y retornado a los alimentadores de los hidrociclones, siguiendo el proceso de clasificación.

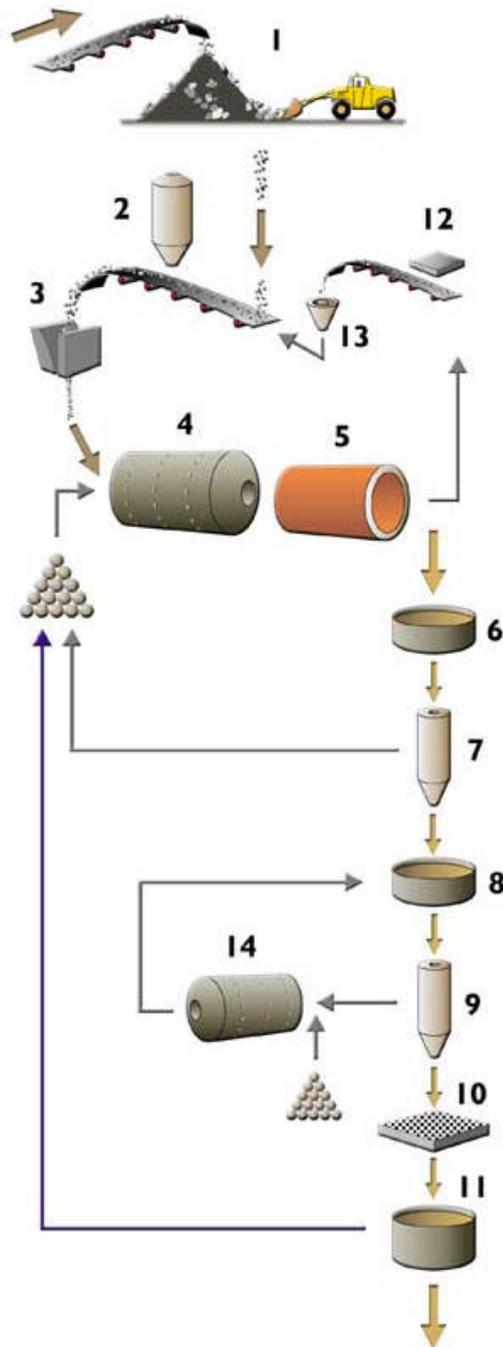


Fig 8. Representación esquemática de la molienda, trituración y clasificación
(www.marthamine.co.au)



Al final del proceso, la pulpa está en tamaños de grano muy pequeños (aproximadamente un 80% de las partículas son menores de 75 micras), como requiere el proceso de lixiviación. Puede haber un exceso de agua en este punto, por lo que es habitual introducir un espesador (11), para eliminar agua de la pulpa.

2.1.2. Lixiviación

La pulpa (12, figura 9) resultante de la mezcla de cal con el mineral, una vez molida y acondicionada, se introduce en una serie de tanques de lixiviación (13) donde se le añade una cantidad predeterminada de un cianuro alcalino, generalmente cianuro de sodio. El tiempo de residencia de la pulpa dentro del tanque ha de ser suficiente como para permitir una eficaz disolución del oro y la plata. En los tanques se inyecta oxígeno en forma de aire para mejorar el rendimiento del proceso (condiciones ligeramente oxidantes).

A continuación, la solución ya cargada de metales preciosos pasa a un proceso de adsorción por carbón activado (14), punto en que recupera el oro de la solución. Las partículas carbonosas que se añaden a los tanques (15) son precalentadas a 600° C para activarlas superficialmente e introducidas en el circuito de adsorción a contracorriente con respecto a la circulación de la disolución (esto es, desde el último tanque hasta el primero).

Cuando la solución llega al último tanque, se supone descargada de oro, y es entonces bombeada (16) hacia una balsa de estériles. Al mismo tiempo, las partículas de carbón, ahora con oro adsorbido en su superficie, habrán llegado al primer tanque de adsorción, desde donde son llevadas al circuito de elución (17) donde el metal noble es recuperado mediante la aplicación de vapor de agua y finalmente conducido a los circuitos de afino mediante un proceso electrolítico



(18). La solución residual portadora de carbón es reactivada de nuevo mediante un lavado ácido y recirculada al circuito de adsorción (19).

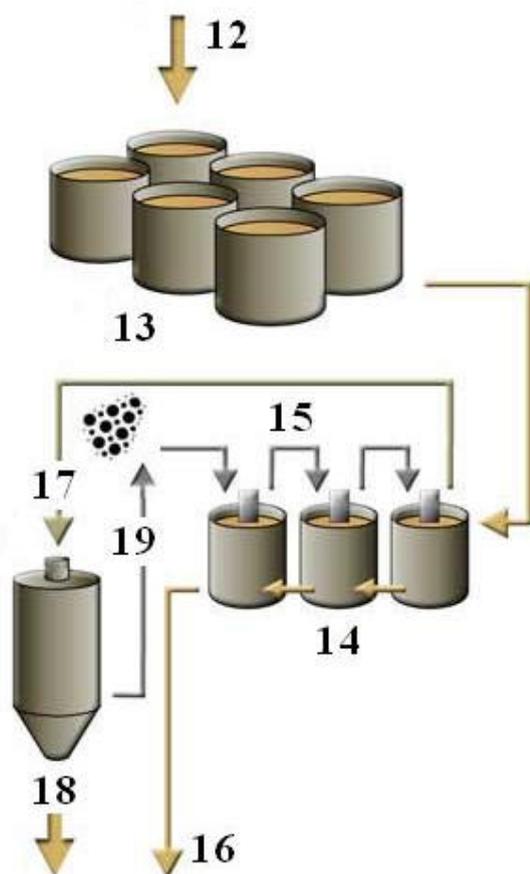


Fig. 9. Representación esquemática de los procesos de lixiviación, adsorción y elución (www.marthamine.co.au).

2.1.3. Recuperación final y afino

La solución resultante de la descarga del metal del carbón activado (20, figura 10) es llevada a través de varias celdas electrolíticas en serie (21), a cuyos cátodos (generalmente de lana de acero) migra el oro; los cátodos son descargados de la costra formada con agua y reutilizados. La costra portadora de oro es secada (22), y el material resultante mezclado con ciertos compuestos (23) y llevado a un horno (24). El horno trabaja a 1200° C; después de varias horas en su interior, la



colada resultante se vierte a un circuito en cascada (25) donde se solidifica en barras (*bullión*). Este producto generalmente tiene una pureza en oro superior al 99% (Sancho *et al.*, 2000).

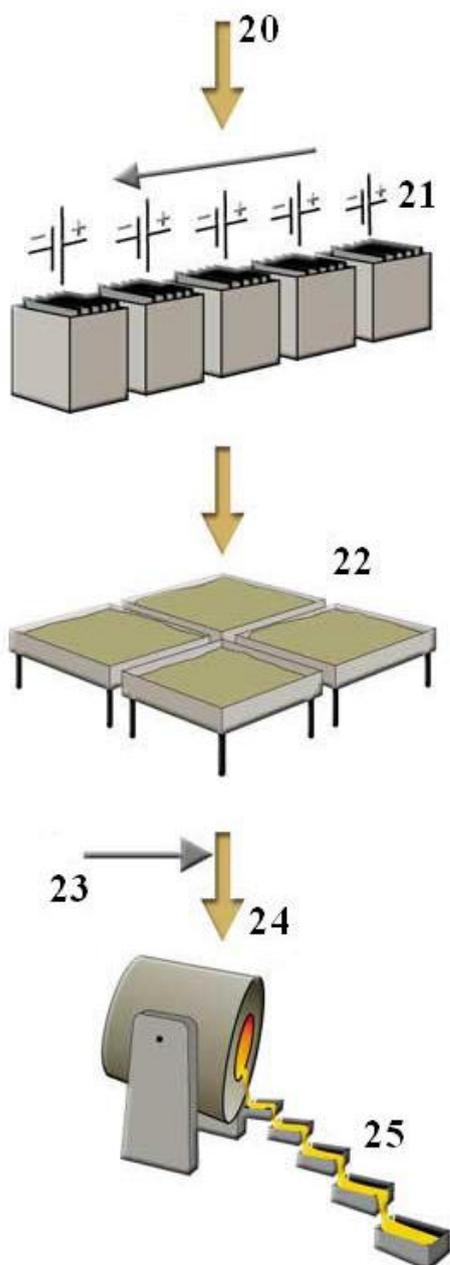


Fig. 10. Representación esquemática del proceso de recuperación final del oro (www.marthamine.co.au).



El objeto de estudio del presente trabajo son los efluentes señalados con el número 16 en la figura 9, es decir, las soluciones descargadas de oro y ricas en compuestos cianurados.

2.2. HIDROMETALURGIA

El uso de soluciones a base de agua para extraer y recuperar metales como el oro se denomina hidrometalurgia. Así, los procesos hidrometalúrgicos son las reacciones que se provocan para extraer, purificar y recuperar minerales y metales mediante el empleo de soluciones acuosas. La mayoría de las plantas de tratamiento de mineral aurífero emplean técnicas hidrometalúrgicas: dentro de éstas, los pasos más importantes son la lixiviación, la purificación y/o concentración de la solución y la recuperación del oro. Dependiendo del tipo de mena a tratar, se suelen emplear métodos de pretratamiento de la misma (cloración, oxidación bajo presión, oxidación bacteriana,...) para incrementar el índice de recuperación de oro en la lixiviación y convertir otros compuestos que interfieren en dicha recuperación en formas menos problemáticas. Las dos consideraciones de mayor importancia en lo que respecta al proceso hidrometalúrgico son alcanzar el punto óptimo de equilibrio para cada reacción de las que tiene lugar y la velocidad a que cada una debe llevarse a cabo.

Los procesos hidrometalúrgicos que tienen lugar en la producción de oro quedan reflejados en el siguiente diagrama de flujo de la figura 11:

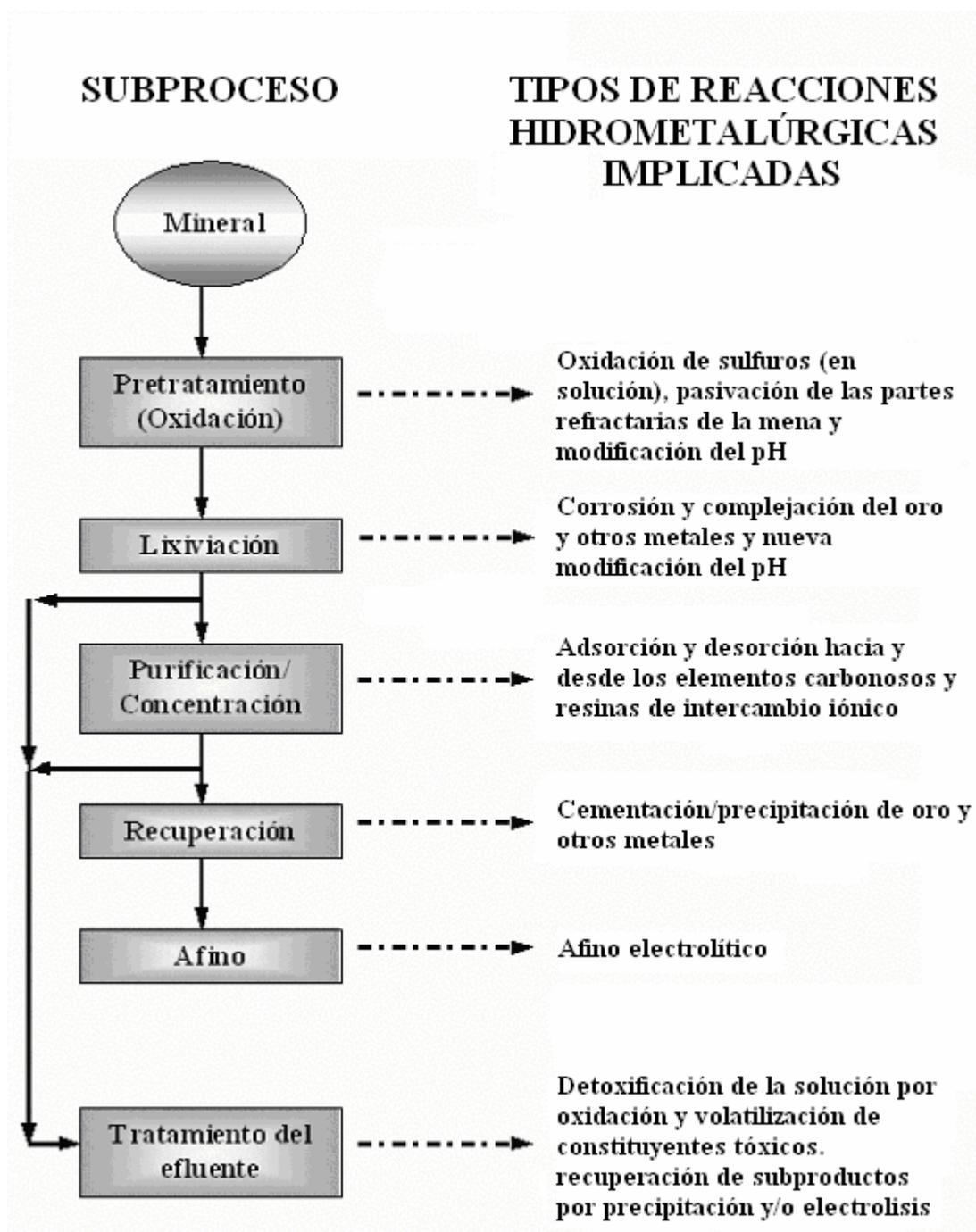


Fig. 11. Diagrama de flujo de los procesos hidrometalúrgicos en la producción de oro (Marsden y House, 1993)



Los procesos de la extracción hidrometalúrgica son extremadamente complejos debido tanto a la diversidad de especies presentes en el mineral a tratar como a la heterogeneidad de las soluciones resultantes tras la extracción. Así, los principios generales tales como las leyes teóricas sobre la cinética y la termodinámica del sistema, solamente se pueden considerar como una aproximación a las condiciones de operación. A continuación, se ofrece descripción resumida del proceso sintetizado en el diagrama anterior.

Los procesos de cianuración en minería del oro utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio (NaCN), típicamente entre 0,01% y 0,05% de cianuro (100 a 500 partes por millón). El cianuro de sodio se disuelve en agua donde, en condiciones ligeramente oxidantes, disuelve el oro contenido en el mineral. La solución resultante que contiene oro se denomina “solución cargada”. Luego se agrega zinc o carbón activado a la solución cargada para recuperar el oro extrayéndolo de la solución. La solución residual o “estéril” (es decir, carente de oro) puede recircularse para extraer más oro o enviarse a una instalación para el tratamiento de residuos. En el capítulo siguiente se presentan los enfoques clásicos para el tratamiento de esta solución residual de cianuro, que es el objetivo final del presente estudio.

En líneas generales, existen dos enfoques clásicos para la lixiviación del oro de un mineral mediante el cianuro: la lixiviación en tanque y la lixiviación en pila (por percolación). La lixiviación en tanque es el método convencional por el cual el mineral aurífero se tritura y se muele hasta reducirlo a menos de un milímetro de diámetro. En algunos casos se puede recuperar parte del oro de este material finamente molido como partículas discretas de oro mediante técnicas de separación por gravedad. En la mayoría de los casos, el mineral finamente molido se lixivia directamente en tanques para disolver el oro en una solución de cianuro. A continuación, la solución descargada se pasa un sistema donde se elimina en



cierta medida el contenido residual en compuestos cianurados y otras impurezas; a este proceso se le denomina genéricamente “detoxificación”. Cuando el oro se recupera en una planta convencional de lixiviación en tanque, la solución estéril, una vez detoxificada, se recogerá junto con los residuos sólidos (“estériles” o “relaves”) en una balsa o depósito de estériles. Allí, parte de la solución permanecerá dentro de los poros de los estériles sedimentados y parte se decantará y se recogerá en un estanque conectado a la balsa de estériles, desde donde se recicla, enviándose nuevamente a la planta.

Los recientes avances técnicos permiten la lixiviación en pila de algunos minerales auríferos (ver figura 12). Con este método, el mineral se tritura y se reduce a unos pocos milímetros de diámetro; a continuación, se coloca en grandes pilas o montones. Una solución de cianuro se hace pasar lentamente a través de estas pilas para disolver el oro. Cuando se utiliza la tecnología de lixiviación en pila para extraer oro, la solución estéril se recoge en un estanque que generalmente se recarga con cianuro y se recicla de regreso al sistema de lixiviación.

La industria moderna del oro utiliza el cianuro casi exclusivamente como agente lixiviador del oro. Se han utilizado otros agentes complejantes como la tiourea, los cloruros y otros haluros para extraer oro del mineral, pero generalmente no son rentables y presentan problemas particulares para el medioambiente y la salud. Los complejos de cianuro son más estables y eficaces y no necesitan otras sustancias químicas agresivas para realizar la recuperación del oro. Una vieja técnica para la recuperación del oro, que ha dejado de utilizarse en las modernas plantas de extracción de oro, es la amalgamación con mercurio líquido. En algunos países en desarrollo, los mineros artesanales siguen utilizando el mercurio líquido para complejar el oro proveniente de pequeñas explotaciones mineras. Sin embargo, se ha desalentado esta práctica debido a que el deficiente



manejo del mercurio líquido y del vapor que surge al volatilizar el mercurio provoca serios problemas de salud.

Así, como se ha apuntado, la principal reacción de interés en el proceso implica la disolución de oro en una solución líquida, lo que requiere dos agentes; un complejante (el cianuro) y un oxidante para lograr las condiciones óptimas de lixiviación. Solamente un número restringido de complejantes o ligantes son capaces de formar compuestos lo suficientemente estables como para ser empleados en la extracción del oro (CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2^+$): el cianuro es universalmente utilizado por su coste relativamente barato y su gran afección por el oro. Por otra parte, el oxidante más comúnmente empleado es el oxígeno, proporcionado por el aire.



Fig. 12. Operación de lixiviación en pila. Mina "El Soldado" (Chile).

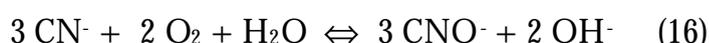


Fig. 13. Vista parcial de los tanques de lixiviación de la mina Martha (Nueva Zelanda).

2.2.1. El proceso de la cianuración

Como se ha visto en el apartado 1.3.2.1, se parte en el proceso de cianuración de un cianuro alcalino (reacción 5). Comercialmente, se suele trabajar con los cianuros de sodio (NaCN), de potasio (KCN) y de calcio (Ca(CN)₂). Generalmente, el más empleado es el cianuro de sodio, por ser el más fácilmente accesible y sencillo y seguro de manipular, a pesar de que el cianuro de calcio proporciona en su descomposición iónica un mayor porcentaje de iones cianuro.

Las condiciones de potencial de oxidación del proceso deben ser cuidadosamente vigiladas, ya que tanto el ión cianuro como el ácido cianhídrico pueden ser oxidados cianato, a valores de Eh elevados (figura 14), según las siguientes reacciones:





Estas reacciones son indeseables durante el proceso de lixiviación, porque reducen la concentración de cianuro libre en solución y el compuesto formado (cianato) no es capaz de disolver el oro con tanta eficacia. En soluciones en contacto con el aire, las reacciones 15 y 16 son extremadamente lentas, pero pueden ser catalizadas por la presencia de radiación ultravioleta (luz solar), calor, acción bacteriana o catalizadores convencionales como el óxido de zinc, el dióxido de titanio o el sulfuro de cadmio.

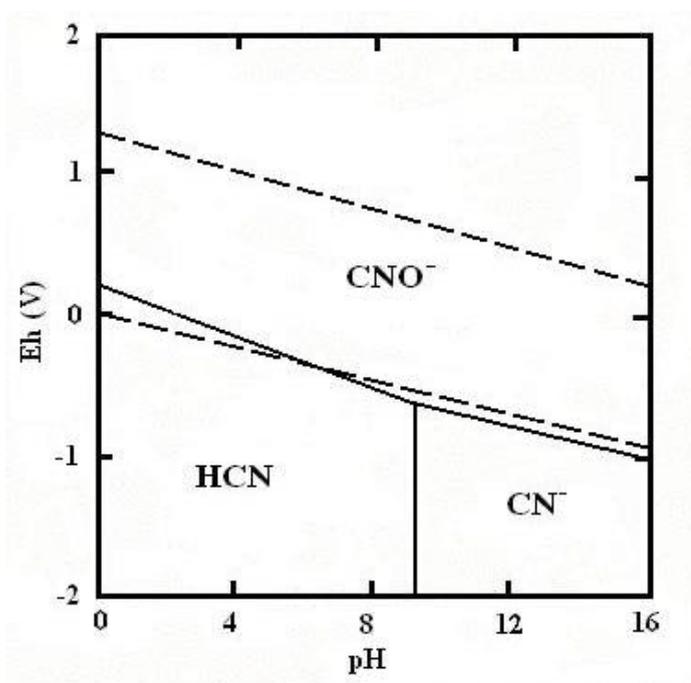


Fig. 14. Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H₂O a 25° C y una concentración 1 milimolar (Modificado de Smith y Mudder, 1991).

La reacción que marcaría la disolución del oro en el sistema, aunque realmente se ha mostrado como un proceso de tres fases (Marsden y House, 1993) puede ser simplificada como sigue (reacción anódica):





La reacción catódica (reducción del oxígeno) puede ser sintetizada de la siguiente forma (Marsden y House, 1993):

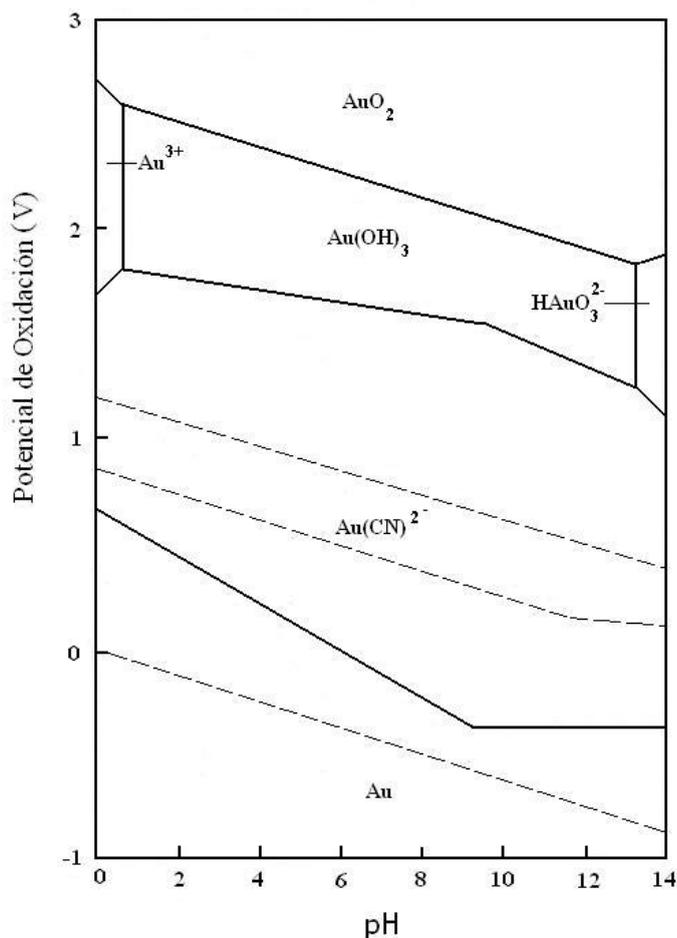
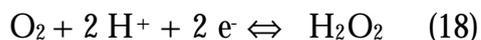
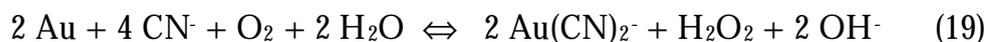
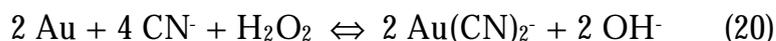


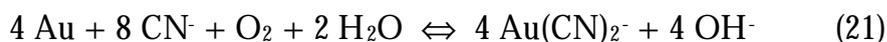
Fig. 15. Diagrama Eh-pH del Au-H₂O-CN (Marsden y House, 1993)

En conjunto, la disolución del oro en una solución aireada de cianuro alcalino, considerando las reacciones anteriores (anódica y catódica) puede resumirse en las siguientes reacciones, que ocurren en paralelo:





Finalmente, la reacción propuesta por Elsner es la más manejada para referirse al proceso de disolución del oro pero, a pesar de ser estequiométricamente correcta, no describe completamente las reacciones catódicas asociadas al proceso:



La velocidad de disolución está principalmente influenciada por los siguientes factores: concentraciones de cianuro y oxígeno en la solución, temperatura, pH, área disponible de las partículas de oro (superficie específica), agitación y presencia o ausencia de otros iones en la solución.

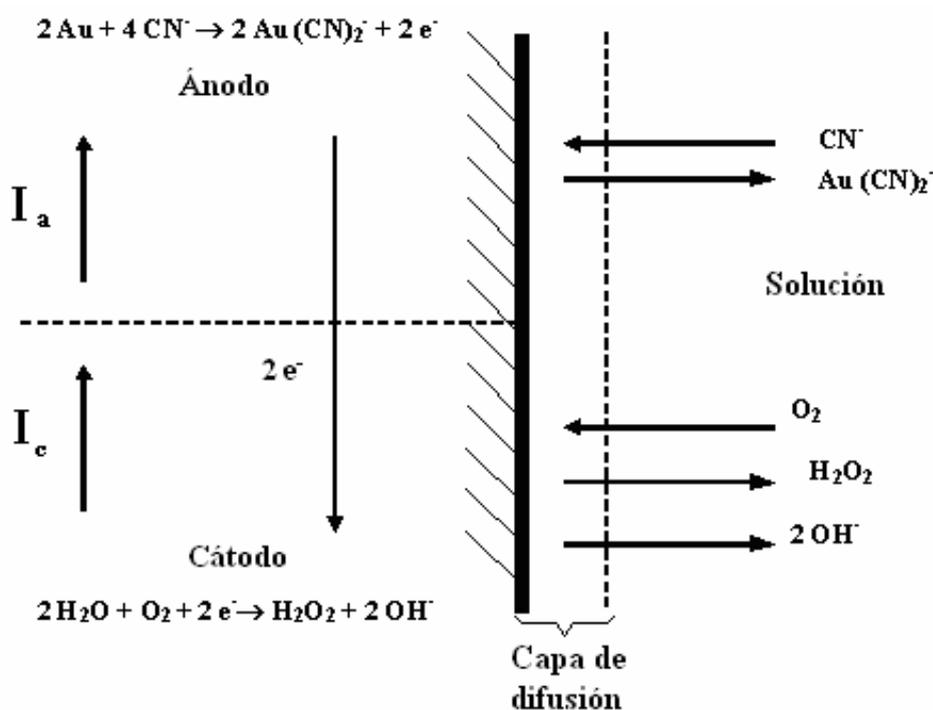


Fig. 16. Representación esquemática del intercambio de iones entre la solución y los electrodos (modificado de Emkelstein, en Marsden y House, 1993).



- *Concentración de cianuro:* es relativamente fácil de controlar, ya que es uno de los reactivos que se añade al proceso. La cantidad óptima para el proceso está en función del contenido en oxígeno disuelto de la solución que, al utilizar la mayoría de los sistemas actuales el aire como fuente de oxígeno, a su vez depende de la altitud y de la temperatura. En cualquier caso, el rango de concentraciones de ión cianuro que implica una óptima disolución del oro está siempre en el rango 0,001-0,04 M. En la práctica, en los sistemas de lixiviación se trabaja con cianuro en exceso, debido a la competición, junto con el oro, de otras especies por el ión ligante.
- *Contenido en oxígeno disuelto:* la velocidad de disolución del oro se incrementa con los contenidos en oxígeno disuelto, hasta un máximo de 32 mg/l (solución sobresaturada, Cathro y Walter, en Marsden y House, 1993). De todas formas, iguales ratios de recuperación de oro se pueden alcanzar con contenidos muy inferiores de oxígeno disuelto si se emplean tiempos más largos en la lixiviación. Esta consideración es importante en la práctica, pues el coste de incrementar la concentración de oxígeno disuelto en el agua no es generalmente nada despreciable, al obligar a trabajar bajo cierta presión o apelar a la inyección de oxígeno puro en los tanques.
- *Temperatura:* al igual que en el caso anterior, la velocidad de disolución del oro se incrementa con la temperatura hasta un máximo de 85° C, ya que a partir de esa temperatura el descenso en la solubilidad del oxígeno comienza a compensar los beneficios del incremento de la actividad iónica. Además, el coste de mantener a dicha temperatura la solución raramente justifica el tratamiento de mineral de baja ley, siendo entonces usual la operación a temperatura ambiente.
- *pH:* el diagrama Eh-pH para el sistema oro-cianuro-agua (mostrado en la figura 15) indica que la diferencia de potencial entre las líneas que definen



la reacción anódica (oxidación del oro) y la catódica (reducción del oxígeno) es máxima a valores de pH entre 9 y 9,5. Esta diferencia de potencial conviene que sea máxima, ya que es la “fuerza” electroquímica que potencia la disolución del oro. En algunos casos, el pH puede ser ligeramente reducido, para evitar algunas otras reacciones indeseables, cuando hay cianicidas presentes, como el arsénico o el antimonio.

- *Área superficial:* la velocidad de disolución siempre es proporcional al área disponible del compuesto que se pretenda disolver. Así, la disolución será tanto más efectiva cuanto menor sea el tamaño de la partícula (o lo que es lo mismo, mayor será su superficie específica, aunque habría que considerar también la rugosidad). La misma consideración del punto anterior se puede hacer extensiva al tamaño de grano, en lo que respecta a la acción de los cianicidas.
- *Agitación:* el empleo de agitación aporta beneficios notables al proceso de disolución del oro, de nuevo hasta un punto máximo donde dejan de observarse mayores recuperaciones. El mayor beneficio es debido a que la agitación minimiza el espesor de la capa de difusión (ver figura 16).
- *Presencia/ausencia de iones en solución:* algunos cationes divalentes poseen un efecto significativo en la tasa de disolución de oro. Cantidades a nivel de “traza” de plomo, mercurio, talio o bismuto se han revelado como depolarizadoras de las superficies auríferas. Debido a que estos elementos en algunos tipos de menas no están presentes, es común la adición a los tanques de lixiviación de pequeñas cantidades de compuestos solubles de plomo.



Fig. 17. Vista parcial de una planta de cianuración. Yacimiento "El Valle-Boinás" (Asturias)



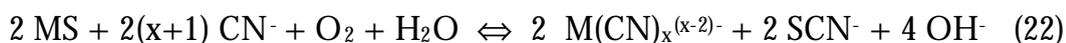
Fig. 18. Vista aérea de la planta de cianuración de la mina Kanowna (Australia).



2.2.2. Comportamiento de algunos minerales en solución de cianuro alcalino

Algunos minerales y metales además del oro pueden disolverse fácilmente en soluciones pobres de cianuro alcalino. Las reacciones que se llevan a cabo entonces pueden consumir cianuro y oxígeno, así como producir compuestos que, al quedar en la solución, pueden reducir la eficiencia del proceso de lixiviación y/o recuperación. Con diferencia, la principal problemática en este sentido se encuentra en la presencia masiva (lamentablemente, de forma habitual) de sulfuros (un 1% de azufre consume un promedio 15,3 kg/t de NaCN, Marsden y House, 1993). La mayoría de los sulfuros metálicos se descomponen rápidamente en una solución cianurada en las condiciones de operación dando lugar a cationes metálicos, óxidos metálicos y cianuros metálicos, además de algunos otros compuestos de azufre. Como las condiciones del proceso son ligeramente oxidantes, se forman en cantidades importantes tiocianato y tiosulfato. Además, el azufre libre (“lábil”) es fuertemente adsorbido en la superficie de las partículas de oro, retardando de forma importante su disolución.

La reacción general de descomposición de un sulfuro metálico (suponiendo catión divalente) es:



En los casos en que se pueda esperar una considerable disolución de sulfuros durante la lixiviación, se dispone de diferentes métodos de pretratamiento de la mena para mejorar el proceso. Por ejemplo, una pre-aireación del mineral está especialmente indicada en el caso en que éste sea rico en sulfuros reactivos (tales como la pirrotina o la marcasita). Las menas que no puedan ser adecuadamente pasivadas mediante la pre-aireación, pueden dar lugar a consumos inaceptables de cianuro y/o oxígeno durante la lixiviación, por lo que



deben ser tratadas complementariamente por procesos alternativos (tostación, oxidación bajo presión, etc) antes de su disolución (Marsden y House, 1993).

Algunos óxidos, carbonatos, sulfatos y otros compuestos son parcial o totalmente solubles en soluciones de cianuro condiciones alcalinas. Estos compuestos generalmente consumen cantidades mucho menores de cianuro que los sulfuros, debido principalmente a que los aniones que suelen liberar a la solución tras su disociación no presentan avidez por el ión cianuro. Así, la descomposición de especies no sulfuradas apenas tiene efecto negativo para disolución del oro.

A continuación, se describe brevemente el efecto de los minerales más comunes en las paragénesis auríferas, al margen de los sulfuros:

Minerales de plata: la plata generalmente se encuentra asociada al oro en forma de electrum (también en estado nativo o en forma de telururos) en concentraciones económicamente rentables, siendo de notable importancia su comportamiento en el proceso de la lixiviación (en realidad, se comporta de una forma muy similar al oro). El compuesto AgCN es insoluble, pero solamente se forma en condiciones de pH extremadamente ácido, aunque su región de estabilidad aumenta considerablemente a concentraciones muy bajas de cianuro. En cualquier caso, los niveles de cianuro óptimos para la disolución eficaz del oro están muy por encima de aquéllos en los que se puede formar el AgCN . En estas condiciones, la disolución de la plata es asimismo eficaz, si bien más lenta que la del oro. En definitiva, la única precaución que hay que tomar para el tratamiento de menas muy ricas en plata, es utilizar cianuro en exceso.

Minerales de cobre: exceptuando la calcopirita, la tetraedrita y la crisocola, el resto de los minerales comunes de cobre se disuelven totalmente en las soluciones alcalinas de cianuro. Esta disolución es indeseable durante las



condiciones de la lixiviación porque, además de consumir reactivos (cianuro y oxígeno) retarda la disolución del oro y afecta al grado de recuperación. El cobre nativo también es soluble, aunque mucho más lentamente que el oro o la plata. A pesar de que el cobre puede formar al menos cuatro complejos cianurados diferentes, el predominante en las condiciones de la cianuración es el que consume tres iones cianuro ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$). En caso de tratar menas ricas en minerales cupríferos, este efecto negativo del cobre puede ser evitado, en parte, mediante el empleo de una adecuada dosificación cianuro de sodio:cobre (3:1 en peso, según Jay, 2000). Los carbonato de cobre son considerados las especies más perjudiciales de todas.

Minerales de hierro: las principales menas de hierro no sulfuradas (óxidos, hidróxidos, silicatos y carbonatos) son insolubles en cianuro a los valores de pH generalmente empleados en la lixiviación. Puede formarse algún cianuro de hierro a partir de hierro metálico nativo, para generar $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (ferrocianuro), que puede oxidarse a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ferricianuro), transformación poco probable en el tanque de lixiviación. En cualquier caso, los compuestos anteriores son abundantes en las soluciones de lixiviación, siendo la fuente del hierro los sulfuros, principalmente pirrotina (Marsden y House, 1993). Como se ha comentado, es práctica habitual tratar de pasivar la superficie de los sulfuros mediante una capa de hidróxido férrico mediante aireación.

Minerales de arsénico y antimonio: no se conocen hasta el momento complejos cianurados de arsénico y/o antimonio, y su presencia tampoco parece afectar a las condiciones de la operación, si no se encuentran en forma de sulfuro (en este caso, la arsenopirita consume ingentes cantidades de oxígeno en el proceso). Durante ésta, se forman los compuestos AsO_2 , AsO_3 , SbO_2 y SbO_3 , estando la proporción de los mismos en función del pH.



Minerales de zinc: no son muy habituales, y en caso de estar presentes, siempre se encuentran en pequeñas proporciones. Así, su solubilidad en la lixiviación con cianuro no es demasiado importante y con respecto a sus aspectos negativos, se cita únicamente en la bibliografía la interferencia que provocan en el análisis de cianuro libre mediante valoración con nitrato de plata (aunque su efecto en este sentido siempre es despreciable comparado con el de los cianuros de cobre).

Minerales de telurio: los telururos de oro se disuelven muy despacio en las soluciones de cianuro. Cuando una parte importante del oro se encuentra en esta forma, se mejoran mucho las recuperaciones en la lixiviación mediante una molienda muy fina y el empleo de oxígeno como agente oxidante en lugar del aire. La acción del telurio como cianicida es desconocida.

Materiales carbonosos: algunas sustancias carbonosas naturales pueden afectar negativamente la recuperación de oro durante la lixiviación debido a que pueden adsorber las partículas de oro disueltas en su superficie. En caso de presentarse este problema, se debe proceder con un pretratamiento de la mena, generalmente una tostación.





3. MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN UN PROCESO DE CIANURACIÓN

Las operaciones de extracción de oro generan gran variedad de productos residuales, algunos de ellos altamente tóxicos, que deben ser gestionados de acuerdo con las oportunas regulaciones medioambientales. Paralelamente al resurgimiento de la minería del oro y los avances tecnológicos asociados, ha surgido una preocupación medioambiental hacia un correcto manejo y gestión de los residuos generados.

En consecuencia, estos residuos requieren un tratamiento adecuado, debido principalmente a tres razones:

- Recuperación y reciclado de reactivos, que puede hacer el conjunto del proceso más atractivo económicamente.
- Recuperación de metales como subproducto, o extracción de los mismos de la solución en caso de que tengan un efecto adverso para la recuperación del oro.
- Detoxificación de efluentes.

3.1. TIPOS DE RESIDUOS Y PARÁMETROS DE CONTROL DE LOS EFLUENTES

Los productos residuales de los procesos de recuperación de oro pueden ser clasificados como gases, sólidos o líquidos, o como mezcla de los mismos (caso más habitual), como se muestra en la siguiente figura (19).

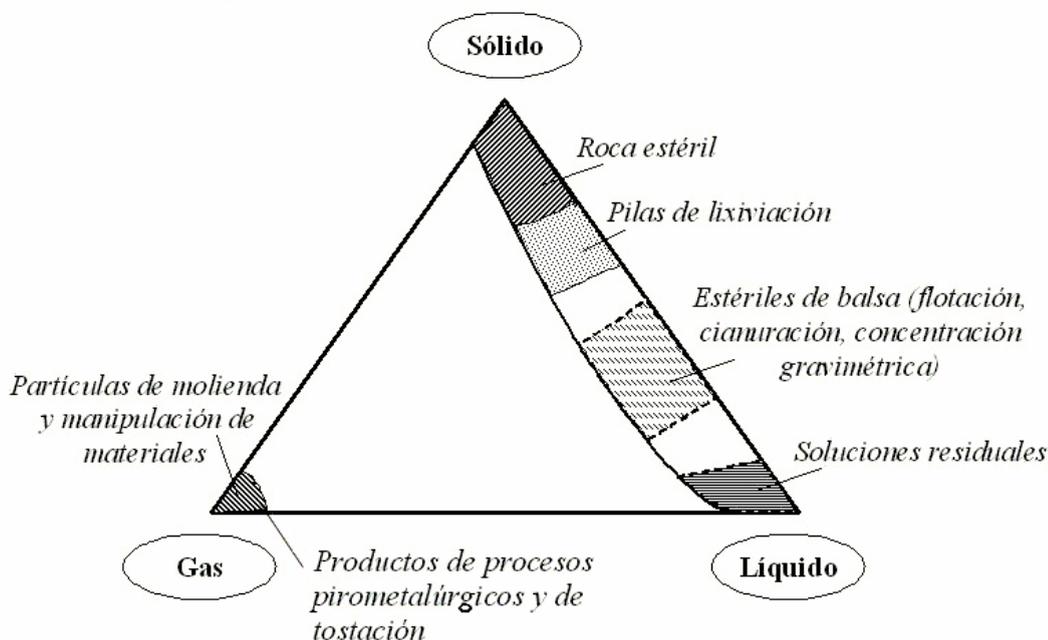


Fig. 19. Representación esquemática de los productos residuales de los procesos de extracción de oro, indicando sus intervalos generales de composición (según Marsden y House, 1993).

Debido a que el objeto de estudio en este caso son los compuestos cianurados de la fracción líquida, no se procederá a comentar lo relativo a la gestión y tratamiento de los residuos sólidos y gaseosos. Así, en el resto del presente capítulo se presentarán los diferentes métodos que existen actualmente para el tratamiento (detoxificación) de las soluciones residuales de los procesos de cianuración.

3.2. MÉTODOS DE DETOXIFICACIÓN

Como es sabido, los procesos de detoxificación se usan para reducir las concentraciones de constituyentes tóxicos (en el caso que nos ocupa, compuestos cianurados) de un sistema físico. En el caso de los efluentes de un proceso de cianuración, existen tres vías para llevar a cabo la detoxificación:



- a) Dilución de la solución
- b) Extracción de los productos tóxicos de la solución y
- c) Conversión de formas tóxicas a formas no tóxicas (destrucción y/o degradación)

A continuación, se pasa a describir, con un poco más de detalle, los métodos de detoxificación que se han mencionado, los cuales pueden ser aplicados individualmente o en combinación, para alcanzar los objetivos del proceso. Aunque en lo que resta de capítulo solamente se hará referencia a los compuestos cianurados, el control de otras de las especies en solución (metales, sulfatos, cloruros, nitratos,...) y de otros parámetros de la solución (pH, conductividad eléctrica, turbidez,...) resulta también de notable importancia desde el punto de vista medioambiental.

3.2.1. Dilución

Cuando resulta viable, siempre es la solución más cómoda, barata y rápida para la detoxificación de un efluente. Su gran problema es que, aunque por esta vía se puede llevar la solución a valores de descarga a cauces públicos, la cantidad total de sustancia tóxica liberada no se reduce. Así, el cauce receptor quedaría contaminado, aunque fuese en concentraciones muy bajas. En la práctica, se emplea únicamente como complemento a otros procesos. El diagrama siguiente (fig. 20) representa esquemáticamente el proceso, en sus diferentes variantes (modificado de Marsden y House, 1993):

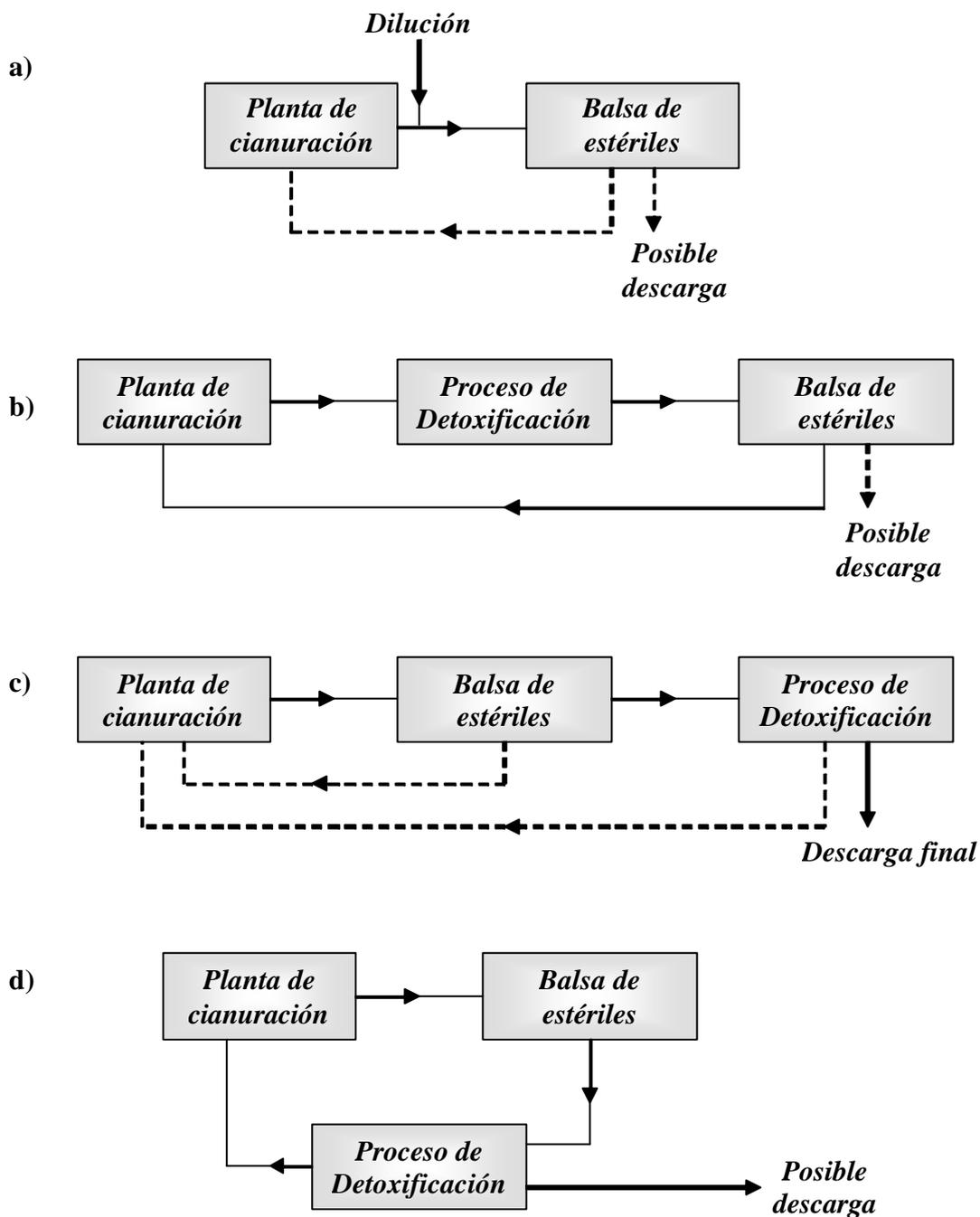


Fig. 20. Diagramas de flujo simplificados de las principales opciones para el tratamiento de efluentes: a) Dilución; b) Tratamiento del efluente antes de su almacenamiento; c) Tratamiento del efluente tras el almacenamiento (doble opción de recirculación); d) Tratamiento del efluente tras el almacenamiento (recirculación simple)



3.2.2. Extracción de los productos tóxicos de la solución y conversión de formas tóxicas a formas no tóxicas

En lo que se refiere a detoxificación de soluciones residuales ricas en compuestos cianurados, los métodos existentes se pueden dividir en tres categorías:

- (1) Eliminación de compuestos cianurados.
 - Volatilización del HCN y otros procesos de degradación naturales.
 - Adsorción en superficies minerales.
- (2) Complejación para formar fases menos tóxicas y susceptibles de precipitar.
- (3) Oxidación de fases cianuradas para formar compuestos menos tóxicos. Los métodos más comunes son:
 - Oxidación natural.
 - Proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno.
 - Proceso de oxidación con dióxido de azufre.
 - Proceso de oxidación mediante cloración alcalina.
 - Oxidación biológica.
 - Ozonación.

Estos métodos se consideran en detalle a continuación:

3.2.2.1. Degradación natural

Los procesos de degradación natural reducen la toxicidad de los compuestos cianurados a lo largo del tiempo. Los principales mecanismos responsables de esta transformación son la volatilización de fases gaseosas, la oxidación, la adsorción en superficies minerales, las reacciones de hidrólisis, la biodegradación (bacteriana) y la precipitación de compuestos insolubles, como se puede observar en la siguiente figura (21):

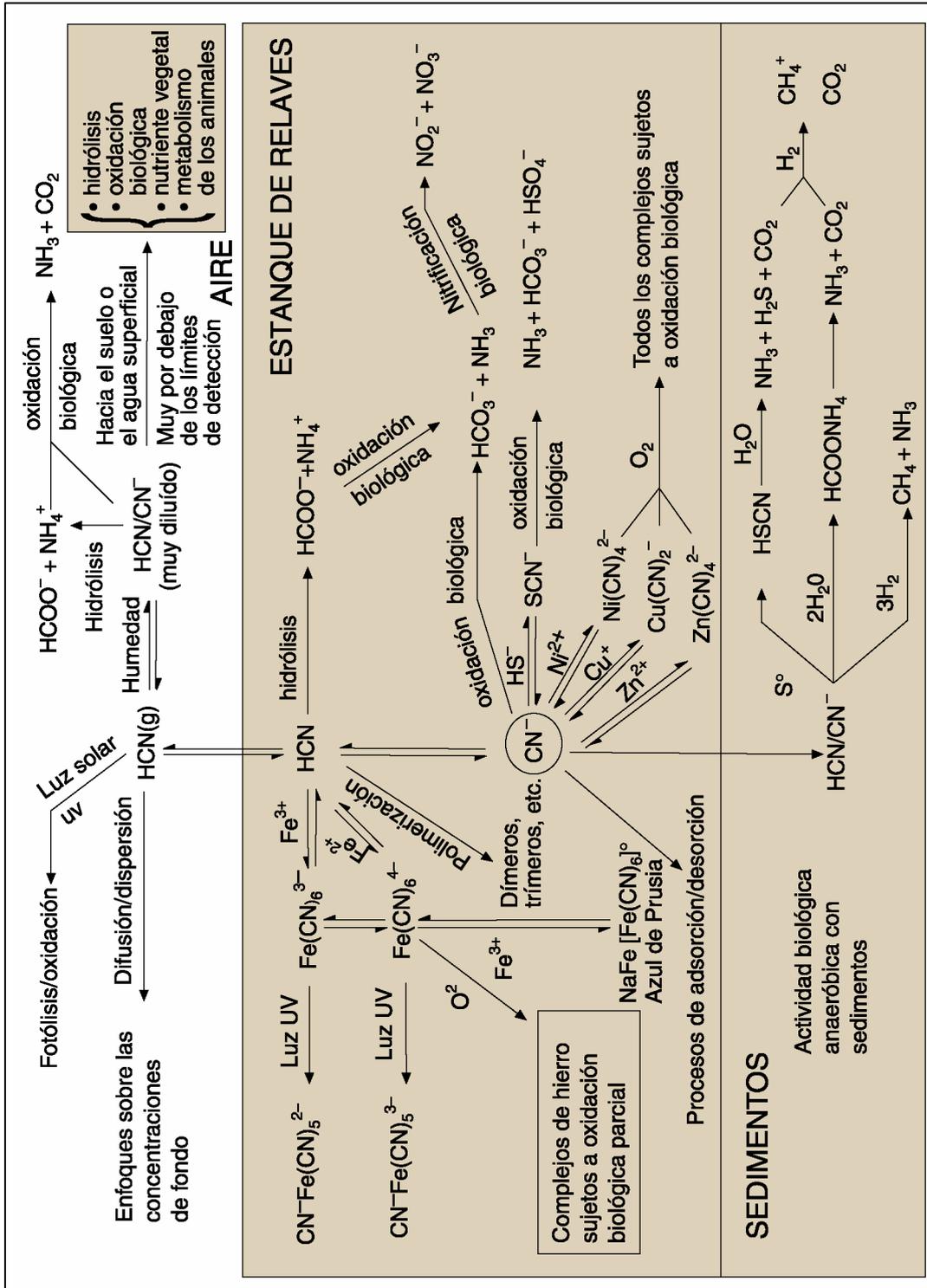


Fig. 21. Procesos de degradación de los compuestos cianurados (Mudder, 1999)



A pesar de que estos procesos son efectivos, no siempre tienen una cinética tan rápida como para ser considerados en propósitos industriales, con lo que es norma general el trabajo con otros sistemas de detoxificación. Además, los porcentajes de degradación varían según las especies presentes y según los parámetros físico-químicos de la solución, con lo cual la evaluación de la medida en que tendrá lugar una detoxificación natural de un efluente dado (y en unas determinadas condiciones) es algo muy complejo y no suele valer para el control riguroso del efluente (al menos, no exclusivamente). De todas formas, como se ha apuntado, la degradación natural tiene lugar de forma contrastable, principalmente en las balsas de estériles, en las pilas de lixiviación, en los tanques de lixiviación y en los sistemas de adsorción con carbón activado. De las consideraciones anteriores se puede sacar un beneficio y una optimización a la hora de diseñar el sistema de detoxificación.

A continuación se pasan a describir más en detalle los mecanismos más importantes responsables de la degradación natural.

Volatilización: Como se ha visto en el capítulo 1, el cianuro libre existe en solución acuosa en equilibrio con el ácido cianhídrico (reacción 1). Así, debido a su baja temperatura de volatilización (en torno a 26°C) y su elevada presión de vapor (100 KPa a dicha temperatura), el ácido cianhídrico se volatiliza desde la solución, diluyéndose en la atmósfera en fase gaseosa, desplazando así la reacción (1) hacia la derecha, en virtud del principio de Le Chatelier, con la consiguiente detoxificación de la disolución. La tasa de volatilización del ácido cianhídrico desde la solución se incrementa con:

- (a) un descenso del pH (que desplaza el equilibrio 1, según la figura 5 hacia la generación de la fase más volátil).
- (b) Un aumento de la temperatura.



- (c) Un incremento en la aireación de la solución (agitación).
- (d) Un incremento del área de exposición de la solución (diseño de balsas de almacenamiento de gran superficie y poca profundidad).
- (e) La presencia de catalizadores como el cobre o el carbón activado (generalmente presentes, el primero por estar presente de forma generalizada en menas auríferas y el segundo por formar parte del proceso de recuperación del oro a partir de la solución cargada).

Es común expresar la tasa de volatilización como vida media del cianuro libre presente en la solución, parámetro éste que puede variar desde unas pocas horas (para soluciones altamente aireadas en presencia de carbón activado) hasta varios meses (para soluciones almacenadas a bajas temperaturas). También se debe tener en cuenta la acción de dilución de la solución mediante el agua de lluvia que, junto con la adsorción de CO₂ en la interfase aire-solución, actúa descendiendo el pH de la solución, favoreciendo la volatilización del ácido cianhídrico.

La tasa de emisión de ácido cianhídrico a la atmósfera se puede expresar empíricamente, a partir del equilibrio teórico de soluciones cianuradas al aire, a diferentes valores pH y temperatura (Menne, 1997):

$$[\text{HCN}]_{\text{aire}} = [(1470/T) \exp (9275-2292/T)]/[1 + 10^{(\text{pH} - 9,3)}]$$

donde HCN representa los mg de HCN/N·m³ de aire por mg/l de NaCN (o equivalente) en la solución y T la temperatura, en unidades absolutas.

Oxidación: El oxígeno disuelto que pueda contener una determinada solución oxida el ión cianuro a cianato (según la reacción 15), aunque lentamente en ausencia de catalizadores; esta acción tendría su máximo rendimiento en una solución que tenga una concentración de carbón activado de 20 mg/l (Marsden y House, 1993). El mecanismo que se cree responsable para explicar este



fenómeno es el siguiente: la quimisorción de las moléculas de oxígeno en la superficie carbonosa provoca la formación de ácido carboxílico y peróxidos, compuestos ambos que son más reactivos con respecto al cianuro que el oxígeno.

Adsorción por diversas fases minerales: Ciertas especies minerales se han revelado como “atenuadoras” del ión cianuro y de los compuestos cianurados; por ejemplo, se ha demostrado que determinados materiales carbonosos pueden adsorber en su superficie hasta 0,5 mg CN⁻/g. Este valor resulta ser 0,05 para minerales arcillosos y feldespatos. A pesar de no haber tasas de adsorción calculadas, se ha demostrado que la bauxita, la ilmenita y el hematites poseen cierta tendencia a la adsorción de compuestos cianurados. En suelos de composición principalmente arcillosa (illita, caolinita y en presencia de calcita y dolomita), el autor ha obtenido concentraciones de cianuro total del orden de 0,01 mg/g (ver apartados 6.5 y 7.3).

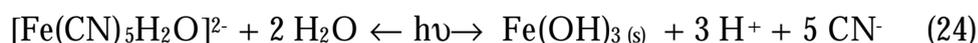
Degradación fotolítica: también se ha manifestado como un mecanismo de disociación de ciertos compuestos cianurados (especialmente, los cianuros de hierro) y como un importante catalizador de la oxidación de cianuro a cianato. La fotólisis es un proceso capaz de promover reacciones de oxidación/reducción proporcionando energía a partir de una radiación electromagnética que activa los procesos de transferencia de electrones (Young y Jordan, 2000), haciendo a éstos más aptos para participar en reacciones redox. La fotorreducción ocurre cuando el componente absorbido dona un electrón a otra especie y la fotooxidación tiene lugar cuando el compuesto absorbido es el que acepta un electrón de otra especie donante (que se fotorreduce) para llenar su hueco electrónico.

La energía necesaria para activar los electrones (es decir, para que pasen de su estado de reposo a un estado excitado) es muy aproximadamente la que puede proporcionar la radiación electromagnética que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético. Se estudian actualmente varias técnicas



fotolíticas a escala piloto para la eliminación de compuestos de cianuro (ver Young *et al.*, 1995a y Young y Cashin, 1996).

La fotólisis directa no es eficaz para la eliminación del cianuro libre, pero se sabe que destruye algunos cianuros metálicos, tanto débiles como fuertes: en particular, es capaz de disociar los SAD's más abundantes, los cianuros de hierro (ferro y ferricianuros). Aunque sigue siendo objeto de debate, se ha propuesto el siguiente mecanismo (dos etapas) para el ferricianuro:



Las dos reacciones anteriores son reversibles; de todas formas, el hidróxido férrico puede reaccionar más tarde con cianuro libre y con ferrihexacianuro para formar los clásicos precipitados de llamativos colores denominados "Prussian blue", "Prussian green" o "Prussian brown" (ver las reacciones 62, 64 y 65). Reacciones similares a las anteriores han sido observadas para el más estable de todos los SAD's, el cobaltohexacianuro. Anteriormente no se describió la fotólisis (oxidación) del ferrocianuro, ya que ésta se lleva a cabo mediante la formación intermedia del ferricianuro, siguiendo la expresión:



El mismo proceso se puede llevar a cabo en fase acuosa en presencia de oxígeno y conlleva la generación de grupos OH⁻, que aumentan el pH de la solución:



Así, la fotólisis directa es capaz de eliminar de manera indiscutible los complejos metálicos de cianuro, pero puede liberar cianuro libre durante el proceso.



Otros mecanismos naturales: Existen otra serie de mecanismos naturales que derivan en una degradación del ión cianuro y sus complejos, tales como la oxidación biológica y las reacciones de hidrólisis (capaces de generar precipitación y/o co-precipitación de las especies en solución) que pueden llegar a tener una importancia considerable en la detoxificación, dependiendo de las condiciones específicas de la solución, resultando diferentes para cada complejo.

3.2.2.2. Formación de complejos de hierro

El ión cianuro puede ser convertido a cianuro de hierro (II) (o ferrocianuro) que es una forma sólida, estable (en ausencia de radiación ultravioleta) y no tóxica mediante la adición de un exceso de una sal de Fe^{2+} (generalmente el sulfato heptahidratado) en un rango de pH entre 7,5 y 10,5. La reacción que resume el proceso es la siguiente:



Los complejos de cianuro disociables en ácidos débiles son en estas condiciones (exceso de hierro) parcialmente disociados, siendo el grado de disociación de cada uno de ellos dependiente de las constantes de estabilidad del compuesto en cuestión (ver tabla 1). A modo de ejemplo, para el cianuro de cobre (I) (tres moléculas de ión cianuro), tendríamos:



De todas formas, el proceso no es muy efectivo para una buena detoxificación, por sus restricciones cinéticas, así como su dependencia de otros equilibrios establecidos entre los diferentes compuestos cianurados presentes en la solución; mediante el empleo de este sistema no es posible bajar la concentración de cianuro libre en la solución por debajo de 2,5 mg/l (Marsden y House, 1993). El consumo de reactivo para una posible aplicación industrial es de



entre 15 y 20 moles de sulfato de hierro (II) para neutralizar un mol de ión cianuro.

Dejando a parte el método anterior, en el cual se logra transformar el cianuro libre en una fase estable no tóxica mediante un proceso de complejación, el resto de métodos empleados para la detoxificación de compuestos cianurados se basan en la oxidación de los mismos.

3.2.2.3. Oxidación de fases cianuradas para formar compuestos menos tóxicos

A partir del estudio de bibliografía específica, y de fuentes gubernamentales e industriales, Huiatt *et al.* (1983), Wheathington (1988) y Young *et al.* (1995b) concluyeron que los métodos de oxidación son las únicas tecnologías capaces de destruir el cianuro libre; el resto de tecnologías, que suelen emplear métodos físicos, químicos o de adsorción (individualmente o en combinación), generan un concentrado residual que necesita tratamiento posterior. Los procesos de oxidación (que producen, como se detalla a continuación, iones cianato, ácido fórmico, amonio y otros compuestos) son catalizados en presencia de radiación ultravioleta (que causa una degradación fotolítica en los complejos de cianuro) o de algunos compuestos como el dióxido de titanio o el óxido de zinc. El fundamento físico-químico es la gran avidéz de los oxidantes para captar electrones, produciendo a partir del ión cianuro la forma oxidada y menos tóxica (cianato).

3.2.2.3.a. Oxidación por peróxido de hidrógeno

Este método (fig. 22) ha sido intensivamente aplicado para la detoxificación de efluentes de procesos de cianuración, sobre todo en las plantas de tratamiento norteamericanas. Tiene una gran ventaja sobre otros procesos alternativos (los que usan cloruros o dióxido de azufre) que es la no introducción de iones nuevos,

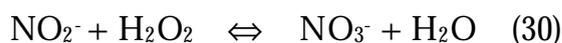


que complicarían más la interpretación de un sistema ya de por sí complejo. Además, la cinética de la oxidación resulta viable para fines industriales (una oxidación efectiva se lleva a cabo en unos pocos minutos) y el reactivo es barato y fácil de manipular y almacenar.

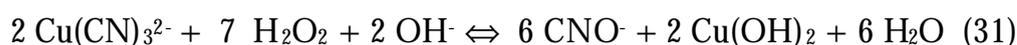
El peróxido de hidrógeno, que tiene un poder oxidante intermedio entre el oxígeno y el ozono, oxida al ión cianuro según la siguiente expresión:



Si existe peróxido en exceso, se pueden formar los iones carbonato y nitrito que, a su vez, puede derivar en nitrato:



En la solución, en condiciones de pH elevado, los cianuros disociables en ácidos débiles (complejos de Cu, Ni, Zn...) son oxidados para producir de nuevo cianato y el hidróxido metálico correspondiente. Tomando el mismo ejemplo de la reacción anterior, tendremos:



Como es previsible, no ocurre lo mismo con los derivados del cianuro que son disociables únicamente en ácidos fuertes, aunque el cianuro de hierro (II) puede precipitar en forma de sal doble.

Si avanzamos un paso más en el fundamento de este método, los iones cianato formados por la reacción (28) o según (31), pueden sufrir una hidrólisis en la solución para dar como productos finales ión amonio e ión carbonato, de la siguiente forma (la reacción sólo ocurre de forma apreciable a temperatura ambiente y a valores de pH por debajo de 7):



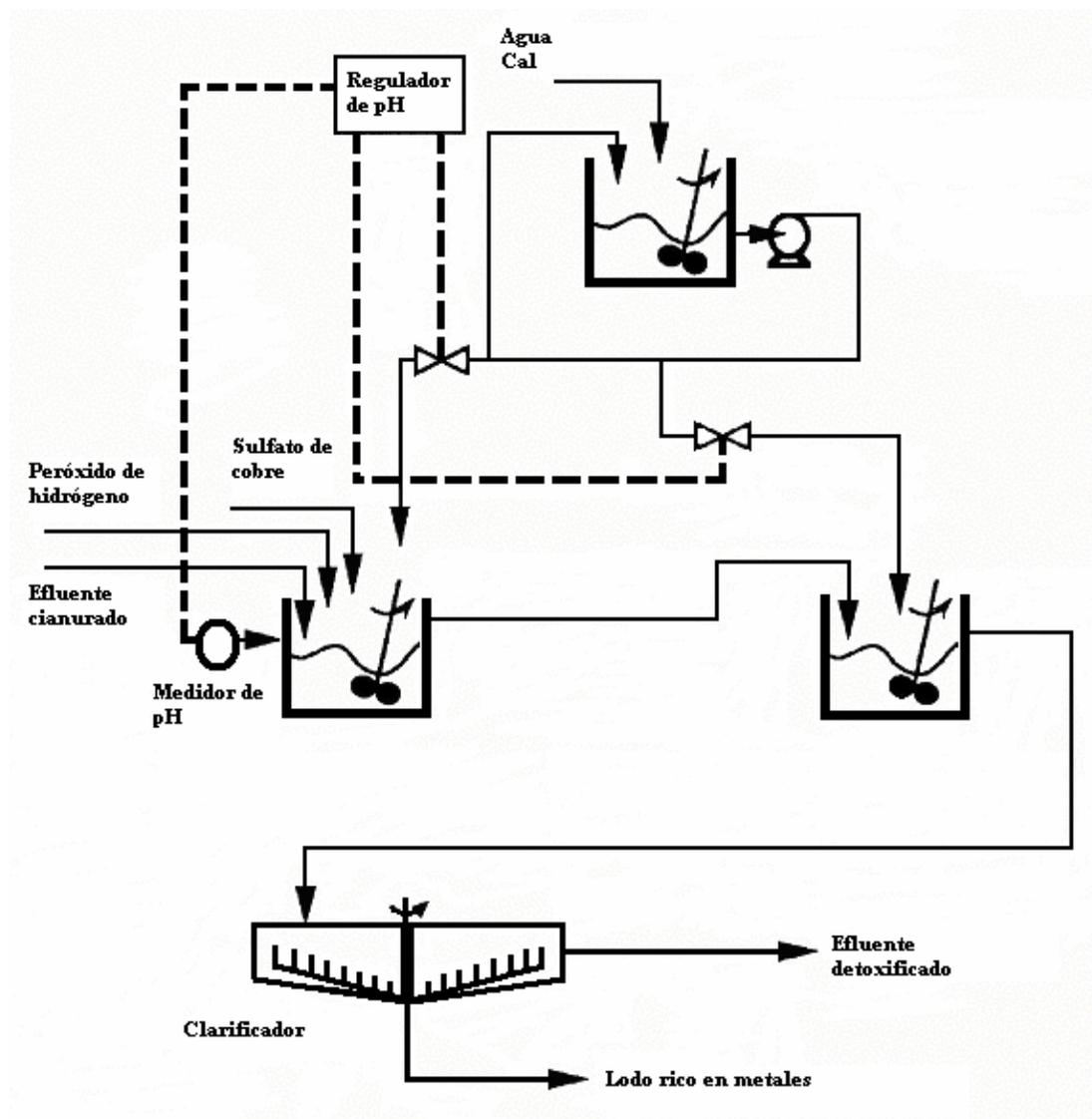


Fig 22. Diagrama de flujo del proceso de oxidación por peróxido de hidrógeno (adaptada de Higgs, 1992)

Se estima que entre un 10 y un 15% de los iones cianato generados reaccionan de esta forma (reacción 32). Los iones tiocianato que se encuentran en la solución son oxidados en muy poca medida por el peróxido de hidrógeno (contrariamente a lo que ocurre cuando se emplean agentes oxidantes más fuertes) y probablemente sólo una pequeña parte de las especies presentes que contengan tiocianato son oxidadas en las condiciones normales de un proceso de



detoxificación por peróxido de hidrógeno. La oxidación del ión cianuro por peróxido de hidrógeno es catalizada por la presencia de cobre y/o formaldehídos en solución.

La eficiencia de este método en la transformación de iones cianuro a formas no tóxicas ha sido demostrada repetidamente (Marsden y House, 1993): se ha probado que, al aplicar esta oxidación a soluciones que contienen hasta 500 mg/l de cianuro WAD, esta concentración se reduce por debajo de los 2 mg/l en 1-2 horas mediante la adición de 75-125 mg/l de peróxido de hidrógeno. Con concentraciones mayores del oxidante se pueden alcanzar concentraciones muy bajas en el efluente ($\approx 0,1$ mg/l), pero el coste empieza a ser prohibitivo. El consumo de reactivo se estima en torno a 3 kg de peróxido de hidrógeno por kg de cianuro. Evidentemente, existen en las soluciones otras sustancias que pueden competir con el cianuro por el peróxido de hidrógeno, incrementando así el consumo de reactivo.

Cuando son mezclados peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, tiene lugar una reacción altamente exotérmica, que deriva en la formación de un ácido capaz de oxidar al cianuro. Este compuesto, denominado “ácido de Caro” (*Caro's acid*) se descompone rápidamente en oxígeno y ácido sulfúrico y puede actuar como oxidante de la siguiente forma:

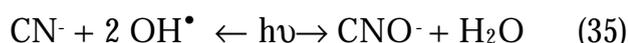
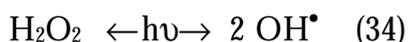


El tiocianato y los complejos de cianuro débiles (WAD's) reaccionan de forma análoga al cianuro libre; los complejos estables (SAD's) no reaccionan con el ácido de Caro.

Se ha ensayado, al igual que en el caso de oxidación por ozono, la complementación de esta técnica con fotólisis asistida, siendo capaz el proceso combinado de eliminar cianuro libre, tiocianato, cianuro WAD's y cianuro



SAD's (Young y Cashin, 1996; Young *et al.*, 1995a), mediante la generación de un grupo radical hidroxilo carente de carga, que es capaz de oxidar al ión cianuro, cualquiera que sea su forma:

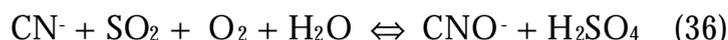


Independientemente de la concentración inicial en cianuro total de la solución, el contenido final puede llegar a ser del 0% (eliminación total) por esta vía. La cinética del proceso se puede mejorar incrementando la concentración de peróxido de hidrógeno, la intensidad de la radiación ultravioleta y/o la temperatura de la solución.

3.2.2.3.b. Oxidación por dióxido de azufre y aire

El dióxido de azufre ha sido muy aplicado durante el siglo pasado, en sistemas con diversas variantes, para la oxidación de las especies cianuradas. Cabe hacer mención, por su importancia, al hecho de que una de las variantes de este proceso ha sido patentada en 1980, siendo la más empleada desde entonces: el proceso "INCO" (fig. 24).

El proceso de oxidación se fundamenta en la inyección en el tanque de detoxificación de una mezcla de dióxido de azufre y aire, que rápidamente oxida el cianuro libre y el cianuro WAD presentes en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II). La reacción es la siguiente para el cianuro libre:



Para los compuestos metálicos tendremos:





El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango 7,5-9,5. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno al 1-2% (en volumen), aunque el proceso opera bien hasta valores del 10%. El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa (por ejemplo, provocando la combustión de azufre puro). Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son el metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) y el sulfito de sodio (Na_2SO_3).

Durante el proceso, los iones tiocianato también son oxidados por una reacción similar, aunque cinéticamente menos favorable (si hubiese especial interés en oxidar el tiocianato, se podría catalizar con níquel, cobre o cobalto):



Al igual que ocurría en el proceso anterior (oxidación mediante peróxido de hidrógeno), los iones hierro presentes en la solución permanecen en su forma reducida (Fe^{2+}), siendo entonces susceptibles de ser precipitados como sal de cianuro doble (con exceso de zinc, cobre o níquel).

La oxidación se lleva a cabo en varias etapas: en la primera generalmente se añaden 30-90 gr de Cu^{2+} /tonelada de solución, pasándose después a la inyección en burbujas de la mezcla SO_2 /aire, que puede (o no) ser complementada con la adición, en una última etapa, de metabisulfito de sodio, agitando la mezcla al aire. Los flujos de mezcla inyectados están en torno a 1 l/min por litro de solución. En la práctica, 3-4 kg de dióxido de azufre (es decir, entre 5 y 8 kg de metabisulfito de sodio) se emplean en la oxidación de 1 kg de cianuro. Se usa caliza para un control del pH, ya que, según queda reflejado en las reacciones anteriores (36) y (37), en la oxidación se genera ácido sulfúrico y el pH óptimo de operación está en torno a 9. La introducción de este carbonato para el



control del pH genera lodos, al provocar la precipitación de yeso y algunos hidróxidos metálicos.

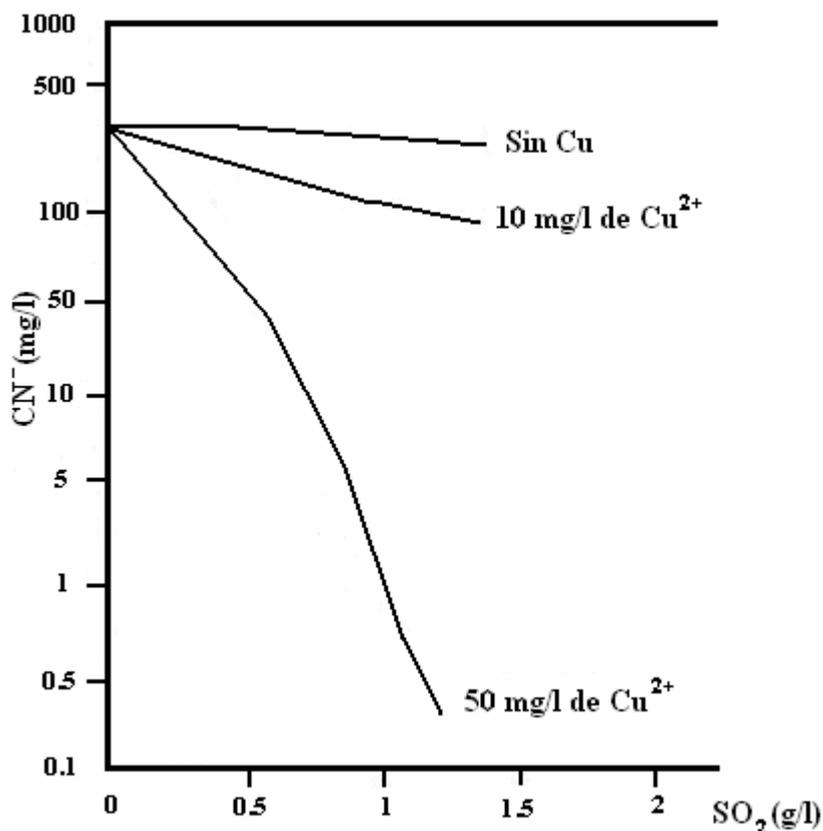


Fig. 23. Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO (Smith y Mudder, 1991)

El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de 200 mg/l de cianuro total, quedando reducida esta concentración por debajo de 1 mg/l (en ocasiones, hasta 0,05 mg/l). Las concentraciones de cobre, zinc, níquel y hierro son reducidas a valores muy bajos (<2, <1, <1 y <0,5 mg/l respectivamente). La elevada eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida. El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes



cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sólidos disueltos.

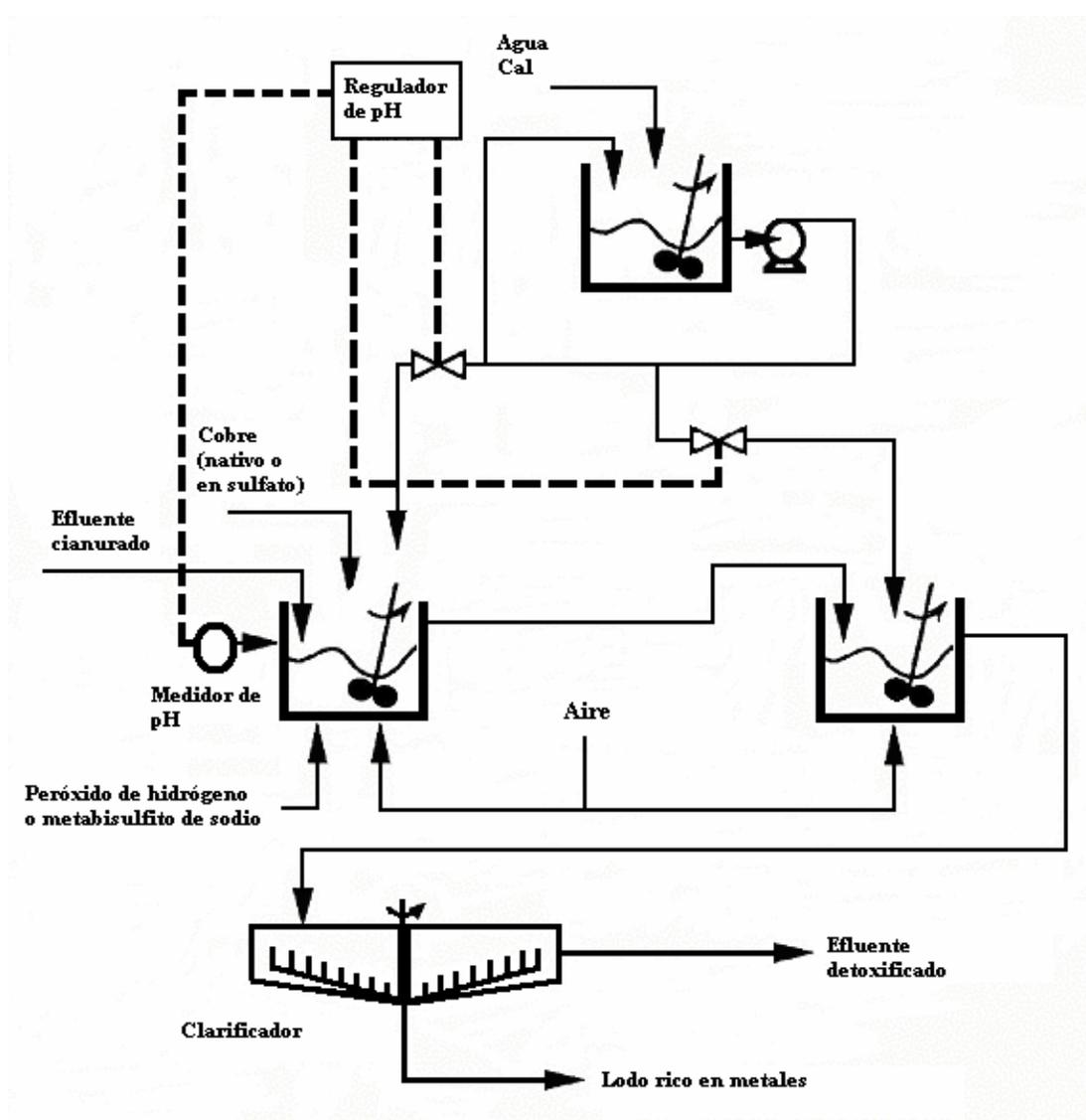


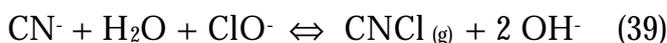
Fig. 24. Diagrama de flujo del proceso INCO (adaptada de Higgs, 1992)



3.2.2.3.c. Oxidación por hipoclorito o “cloración alcalina”

El cloro fue usado en la destrucción de compuestos cianurados desde los primeros tiempos de la cianuración (finales del siglo XIX) debido a que los compuestos clorados eran entonces fácilmente accesibles en la industria. Este método de oxidación ha sido aplicado con éxito, en sus diferentes variantes, desde aquellos tiempos y ha sido el más comúnmente empleado durante la historia de la cianuración.

El reactivo usado para producir la oxidación del cianuro libre y del cianuro WAD es el ión hipoclorito (ClO^-). La oxidación se lleva a cabo una vez que este ión se disuelve en la solución (tras la disociación de los compuestos usados como materias primas, generalmente sales hipocloríticas, como los hipocloritos de sodio o calcio). Los complejos estables (SAD's) no se ven afectados por la oxidación. La reacción es la siguiente:



Si el oxidante fuese el cloro molecular, el producto sería el mismo:



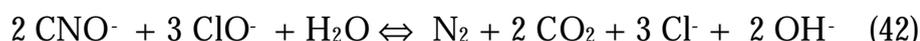
En cualquier caso, a los valores elevados de pH de las soluciones, el cloruro de cianógeno (o gas lacrimógeno) es rápidamente oxidado a cianato, formándose simultáneamente iones cloruro:



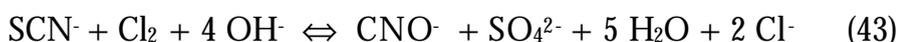
El proceso descrito se lleva a cabo en la práctica en 10-15 minutos, aunque el equilibrio de la primera reacción (39) se desplaza a la izquierda a medida que el pH sube por encima de 11 unidades. Además, si la concentración de hipoclorito en solución es suficientemente elevada, el proceso de degradación



puede continuar tras la formación del cianato, generando nitrógeno molecular y dióxido de carbono según:



Los iones tiocianato presentes son disociados al mismo tiempo por la acción del hipoclorito, lo que puede derivar en la producción de iones cianuro como un compuesto intermedio antes de la formación del cianato. La reacción global para el tiocianato es como sigue:



Además, los compuestos cianurados metálicos más débiles son también oxidados por la acción del ión hipoclorito, produciendo el hidróxido metálico correspondiente. Por continuar con un ejemplo clásico de cianuro WAD, se muestra la oxidación de uno de los cianuros de cobre (II):



Para el caso general de un metal cualquiera que forme un complejo de cianuro débil, tendremos:



De las expresiones anteriores se deduce que, en lo que respecta a este método, el producto de oxidación de cualquier producto cianurado oxidable mediante el empleo de hipoclorito deriva en la producción de cianato.

Los cianuros disociables en ácidos fuertes son estables en las condiciones de oxidación de este proceso y, por lo tanto, no se disocian. El hierro (II) puede ser oxidado a hierro (III), dependiendo del valor del potencial de oxidación. En general, mediante la oxidación con hipoclorito no se alcanza una precipitación efectiva para los cianuros de hierro.



Como ocurría en los procesos anteriores, siempre existen en el efluente a tratar otras especies disueltas susceptibles de reaccionar con el agente oxidante, lo que significa un mayor consumo de reactivo y una seria afección a la economía del proceso. En el caso del ión hipoclorito, son fatales por su avidez por este ión los compuestos orgánicos, el tiocianato y los sulfuros. En la práctica, se trabaja en el rango de consumo de entre 8 y 24 kg Cl₂/kg CN⁻. El principal hándicap del proceso es su difícil control para lograr valores de descarga, ya que la oxidación eficiente de compuestos tóxicos y la minimización de concentraciones residuales del cloro (tóxico cuando su concentración supera los 10 mg/l) son objetivos contrapuestos. Una opción viable, aunque encarece y hace más complejo el proceso, es la decloración del efluente mediante hidrosulfuro de sodio (NaHS).

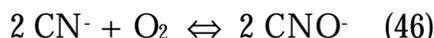
3.2.2.3.d. Oxidación biológica asistida

La capacidad de ciertas especies de microorganismos (bacterias, algas,...) para degradar ciertos tipos de compuestos de cianuro y amonio, así como para acumular (por ingestión) metales pesados es conocida desde hace tiempo. Estos métodos fueron empleados por primera vez a escala industrial para el tratamiento de efluentes de procesos de cianuración en minería de oro en el distrito minero de Homestake (Dakota del Sur, USA) en 1984 (ver apartado 5.2.2 y fig. 25 y 26), y han sido operativos en algunas otras plantas desde entonces, con éxito (Marsden y House, 1993). El proceso requiere una adaptación gradual de especies de bacterias mutantes a hábitats con altas concentraciones de cianuro libre, tiocianato y metales pesados. En el caso de Homestake, la bacteria más adecuada fue una variedad de la cepa *pseudomonas* ("rod-type"), que resulta efectiva a 30° C y en un rango de pH entre 7 y 8,5 (Smith y Mudder, 1991).

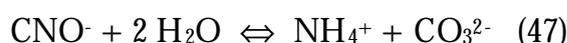
El fundamento de la técnica es la consecución de un elevado ratio de conversión metabólica de cianuro a cianato (bio-oxidación) mediante la actividad



bacteriana, teniendo en cuenta que tanto el carbono como el nitrógeno son nutrientes:

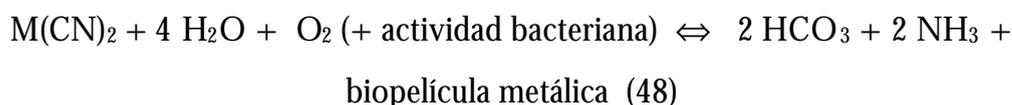


El cianato producido es entonces hidrolizado para producir ión amonio e ión carbonato:



En las condiciones de operación, los nitratos y los nitritos no sufren transformación alguna y no se produce ácido sulfhídrico, pero el ión amonio liberado es considerado como tóxico, con lo que debe ser tratado (generalmente, por nitrificación, ver 5.2.2) antes de la descarga.

La mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados, y los metales adsorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias, mediante el siguiente proceso:



donde M representa un metal divalente (Fe, Zn, Ni, Cu,...).

El régimen de degradación de los complejos de cianuro metálicos decrece en el siguiente orden (Marsden y House, 1993): Zn>Ni>Cu>Fe, aunque incluso los ferricianuros más estables llegan a ser degradados por esta vía.

A su vez, el tiocianato que pueda haber en la solución también se oxidará de forma instantánea según la siguiente expresión:

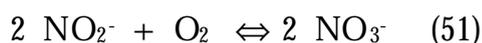


Es importante hacer notar que la población bacteriana considerada vive, en parte, de la oxidación del cianuro y del tiocianato, pero necesita de algunos



otros componentes (nutrientes) para desarrollarse (principalmente P y Na); se hace necesaria entonces la adición al sistema de ácido fosfórico y de carbonato de sodio (o algún compuesto equivalente, ver 5.2.4).

Como el objetivo final es una detoxificación total de la solución, es inevitable el empleo de una segunda etapa para disminuir el ión amonio y el amoníaco producidos en (47) y (48). Este proceso, que genera ión nitrito e ión nitrato, se denomina “nitrificación” y se logra mediante la actividad de ciertas bacterias aerobias. Las reacciones más relevantes de la descomposición son:



Algunas de las reacciones anteriormente descritas, son alcanzadas a velocidad adecuada únicamente por vía microbiológica, y no pueden ser reproducidas en las mismas condiciones cinéticas únicamente por procedimientos químicos. Debido a que la oxidación biológica es un método natural, los efluentes tratados por esta vía suelen poseer unas calidades finales más adecuadas para una descarga directa que los detoxificados por algunos métodos activos, como los previamente descritos: la degradación biológica, junto con la absorción de compuestos tóxicos por la biomasa, ha demostrado ser capaz de eliminar el 92% del cianuro total, más del 99% del cianuro WAD y más de un 95% de cobre y otros metales tóxicos (resultados de Homestake, Marsden y House, 1993). Además, los costes de establecimiento y operación del sistema son competitivos con los de los métodos de oxidación química.

En la Tabla 3 se recogen las principales condiciones de la biodegradación de compuestos cianurados, la especie responsable y la reacción que se lleva a cabo.



Fig. 25. Tanques para proceso a escala real de oxidación biológica (mina Beaconsfield)



Fig. 26. Detalle interior de los tanques de la figura anterior (mina Beaconsfield)



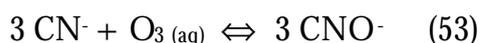
CONDICIONES	COMPUESTO DEGRADADO	MICROBIO	REACCIÓN	REFERENCIA
Aerobias	HCN	Stemphylium loti	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} ? \text{HCONH}_2$	Knowles, 1988
	HCN	Alcaligenes xylooxidans	Indefinida en la literatura	Ingvorsen et al, 1991
	NaCN	P. putida	Indefinida en la literatura	Chapatwala et al, 1995
	KCN	Pseudomonas stutzeri AK61	Indefinida en la literatura	Watanabe et al, 1998
	KCN	Bacillus pumillas C1	Indefinida en la literatura	Meyers et al, 1993
	Cianuros orgánicos	Pseudomonas aeruginosa	Indefinida en la literatura	Nawaz et al, 1991
Anaerobias	HCN vía HCNO	P. fluorescens	$\text{NADH} + \text{H}^+ + \text{HCN} + \text{O}_2 ? \text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+; \text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} ? \text{CO}_2 + \text{NH}_3$	Raybuck, 1992
	HCN	Cultivos mixtos	$\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} ? \text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+$	Fallon, 1992

Tabla 3. Vías de degradación de compuestos cianurados, los microorganismos responsables y la reacción relevante.

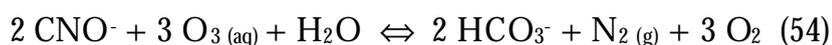


3.2.2.3.e. Oxidación por ozono

El ozono (O_3) ha sido empleado ocasionalmente como agente oxidante para la detoxificación de efluentes cianurados. Una mezcla de ozono y oxígeno (3% en volumen) provoca fuertes condiciones oxidantes cuando es inyectada en forma de burbujas en una solución acuosa. Estas condiciones logran disociar los complejos de cianuro (para dar cianuro libre), incluso los más estables, como los de hierro (II) y (III), aunque de una forma más lenta. Al igual que el oxígeno, el ozono reacciona con el ión cianuro para producir cianato; dos mecanismos pueden tener lugar (Young y Jordan, 2000):



La primera reacción, denominada “ozonación simple”, libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro. La segunda, denominada “ozonación catalítica”, es de alta eficiencia oxidante. Continuando con la evolución del sistema, si existe ozono disponible, oxidará el cianato formado a ión bicarbonato y nitrógeno molecular según la siguiente expresión:

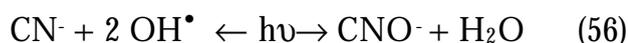
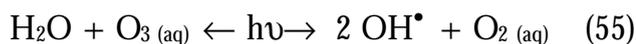


Es necesario tener un riguroso control del pH durante la operación, ya que los grupos OH^- pueden descomponer al ozono, siendo la oxidación menos efectiva a valores de este parámetro mayores de 11. Una de las grandes ventajas del sistema es que su elevada capacidad oxidante es suficiente para eliminar los compuestos orgánicos (aceites y fenoles) que aparecen en la solución debido a su aplicación en los sistemas de flotación. Actualmente, el proceso no se emplea en la práctica debido al elevado consumo y alto precio del ozono.

La tendencia actual de la investigación es hacia una integración de la oxidación con ozono y la fotólisis asistida. Así, se incrementa la eficacia de la



oxidación, se minimiza el consumo de reactivo (que es caro) y se hacen los complejos estables más fácilmente tratables. Tanto es así que la combinación de ambos métodos se ha mostrado como uno de los métodos más eficaces en la destrucción del cianuro y sus derivados; se han alcanzado concentraciones de cianuro residual por debajo de 0,1 mg/l a partir de soluciones que contenían entre 1 y 100.000 mg/l (Garrison *et al.*, 1975; Heltz *et al.*, 1994). Un incremento de la intensidad de la radiación, de la temperatura del sistema o de la concentración de ozono proporciona cinéticas de reacción más favorables. Ahora las reacciones anteriores (52) y (53) son poco importantes, debido a la formación de grupos OH⁻ y su consiguiente reacción con el ión cianuro:



El grupo OH[•] (radical hidroxilo) que figura como reactivo en la expresión anterior es deficitario en carga, luego es muy ávido por la captura de electrones, que puede incorporar a partir de la oxidación del tiocianato o de los compuestos metálicos de cianuro (tanto débiles como fuertes). El ión cianato que resulta seguirá su oxidación con ozono según la expresión (54) para producir ión bicarbonato y nitrógeno molecular. La “ozonación fotolítica” del cianuro consume en la práctica un mol de ozono por mol de cianuro, incrementándose esa tasa a 5:1 cuando se producen los iones nitrito y nitrato (Young y Jordan, 2000). Aunque se continúa investigando en esta línea, la combinación peróxido de hidrógeno-radiación ultravioleta es igual de efectiva, más cómoda y el oxidante es más barato.



3.2.2.3.f. Otros métodos

Los métodos que se detallan a continuación (físicos, de complejación y de adsorción) son únicamente aplicables a soluciones muy diluidas en compuestos cianurados. De otra forma, una vez tratada la solución, es necesario un post-tratamiento antes de su vertido. Por consiguiente, los métodos que se pasan a comentar son comúnmente empleados en procesos de recuperación, reciclado y separación. Para una destrucción eficaz del cianuro y sus complejos, es necesario el empleo de métodos de oxidación, como se ha apuntado al inicio del capítulo.

Por su importancia e interés, se pueden citar los siguientes métodos empleados en la remediación de soluciones cianuradas:

- **Ultrasonidos:** Durante la última década, investigadores soviéticos han demostrado que el empleo de ultrasonidos en los tanques de detoxificación mejora los rendimientos de los procesos de oxidación de complejos de cianuro en presencia de ciertos oxidantes como el ozono (Marsden y House, 1993). El método de aplicación y la economía del proceso aún son desconocidos.
- **Métodos físicos:** además de la dilución (anteriormente comentada), se emplean ocasionalmente los siguientes:
 - **Membranas.** Los compuestos cianurados pueden ser extraídos de la solución acuosa mediante el empleo de membranas, bien sea aplicando una electrodiálisis o por ósmosis inversa. En el primer caso, se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos separados por una membrana permeable a los compuestos de cianuro. La solución a detoxificar se coloca en la parte catódica de la cámara y, al aplicar la diferencia de potencial, debido a su carga eléctrica negativa, el ión cianuro migrará hacia la parte anódica, donde tiene lugar una oxidación. En la ósmosis inversa, a la



solución a tratar se le aplica una presión para obligarla a atravesar una membrana que, en este caso, es impermeable a los compuestos cianurados.

- **Electrolisis.** Los complejos metálicos de cianuro son susceptibles, cualquiera que sea su estabilidad, de ser disociados en el correspondiente metal y el ión cianuro mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en la misma solución, de la siguiente forma:



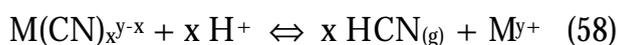
donde M representa al metal. El tiocianato no sigue este comportamiento. De esta forma, se libera ión cianuro y así la solución pasa a ser más idónea para ser sometida a otras tecnologías de remediación. Cabe hacer notar que en algunas plantas se utilizó esta metodología para regenerar el ión cianuro y volver a reciclarlo al proceso. La electrolisis se sigue investigando como vía detoxificadora de efluentes cianurados, y comienza ser económicamente viable en soluciones muy diluidas (Young y Jordan, 2000).

- **Hidrólisis/destilación.** Se basa este método en el hecho de que la presión de vapor del ácido cianhídrico, formado al hidrolizarse el ión cianuro (según la reacción 1), es muy superior a la del agua (100 kPa frente a 34 kPa a 26 °C) y en que el punto de ebullición del agua es superior al del ácido (100 °C frente a 26°C) con lo que la separación del cianuro puede ser promocionada por medio del empleo de elevadas temperaturas y/o bajas presiones. El grado de eliminación del cianuro por medio de la destilación puede ser



aumentado mediante agitación de la solución, al aumentar así la superficie útil de la interfase aire/agua. El ácido cianhídrico producido puede ser recuperado a un sistema de almacenamiento para su posterior reciclado. El tiocianato y los complejos metálicos de cianuro no se ven afectados.

- **Métodos de complejación.** El tratamiento de los compuestos cianurados puede ser llevado a cabo mediante algunos métodos de complejación, tales como la acidificación/volatilización, la adición de metales, la flotación y/o la extracción con solventes.
 - **Acidificación/volatilización:** Se basa de nuevo en el equilibrio 1 y en la elevada volatilidad del ácido cianhídrico. De la interpretación de la figura 5 podemos deducir que a menores valores del pH, mayor concentración de ácido cianhídrico habrá en la solución, luego las posibilidades de volatilización serán mayores. Si el pH alcanza valores por debajo de 2, el ácido cianhídrico comenzará a formarse también a partir de la disociación de los complejos metálicos débiles (WAD's) mediante la siguiente expresión (58):

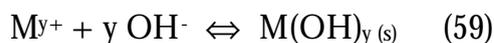


Para alcanzar la disociación del tiocianato y de los complejos metálicos más estables (SAD's), habría que llevar el pH a valores extremadamente bajos. Debido al elevado consumo de ácido que esto implicaría, los sistemas que actúan con la acidificación como pretratamiento generalmente trabajan a pH entre 1,5 y 2 (Young y Jordan, 2000). El rendimiento de la operación se puede mejorar con las mismas medidas propuestas anteriormente para la



hidrólisis. La pérdida de carácter básico de la solución puede tener lugar de forma natural (hasta un límite de pH 7) mediante la disolución de dióxido de carbono en la solución.

Tras la acidificación, la solución quedará prácticamente libre de compuestos cianurados, pero debe ser re-neutralizada bien sea para su descarga o bien para su reciclado. Durante la re-neutralización, los cationes metálicos liberados en la reacción anterior son precipitados como hidróxidos según la siguiente ley:



Es clásico el empleo de ácido sulfúrico en la acidificación. Si la re-neutralización se materializa añadiendo cal apagada, precipitará yeso desde la solución:



- **Adición de metales a la solución:** los compuestos cianurados pueden ser transformados en no reactivos mediante la adición de determinados cationes metálicos, al precipitar complejos cianuro-metálicos. Por ejemplo, el proceso Merrill-Crowe (1890), utiliza el zinc para lograr la precipitación del oro de la solución y lograr la formación de un compuesto cianurado más débil ($Zn(CN)_4^-$) que es, por tanto, más fácilmente tratable. La reacción es:

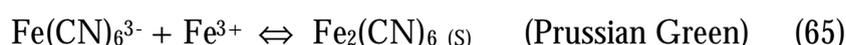
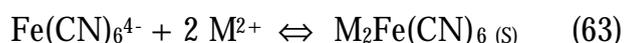
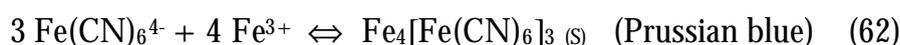


En esencia, un complejo estable cianurado es cambiado por otro similar, pero inestable (esto es, un SAD por un WAD), haciendo así la solución más fácilmente detoxificable por otros métodos. A



pesar de ser el zinc el metal más efectivo, también se han empleado aluminio, hierro y cobre (Young y Jordan, 2000).

En los procesos que emplean los iones ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}), se forman los compuestos estables $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ respectivamente. Estos compuestos (ferrocianuro y ferricianuro) no son tóxicos debido a su gran estabilidad en ausencia de radiación ultravioleta. Al ser común la presencia de este agente (luz solar), se han desarrollado técnicas para precipitar estos aniones como sales dobles. Las sales dobles formadas son muy comunes y problemáticas en los circuitos de cianuración al formar costras en los conductos. Su formación y denominaciones son como sigue:



Es condición necesaria durante la aplicación de este método el riguroso control del pH del proceso, pues es éste un factor determinante en la precipitación de los complejos dobles formados. La eliminación del tiocianato solamente se consigue de forma parcial. Así, la complejación es un método que debe ir acompañado de otros para una eliminación satisfactoria de los compuestos cianurados.

- **Flotación:** La flotación se comenzó a emplear en el año 1880 con fines de concentración, siendo aplicada poco después para procesos de remediación. En relación a efluentes de procesos de



cianuración, la flotación ha sido usada para la separación de complejos metálicos estables (SAD's) y de precipitados formados naturalmente o mediante adición de metales (ver método anterior). El objetivo es evitar una re-disolución o una disociación de las formas no tóxicas existentes en la solución. El procedimiento más común es la precipitación de una sal doble de naturaleza orgánica mediante el empleo de un surfactante heteropolar, generalmente una amina en forma catiónica (R_4NCl), que reacciona con los cianuros SAD presentes de la siguiente forma:



La sal doble que se forma precipita en forma coloidal. Este proceso actúa de forma eficaz en la eliminación de los complejos estables, pero sólo parcialmente para los complejos inestables (WAD's). El comportamiento del tiocianato en este proceso es aún desconocido (Botz, 2001).

- **Extracción mediante solventes:** Un solvente de naturaleza orgánica, inmiscible en la solución y menos denso que ésta lleva incorporado un agente extractante que ha de tener afección selectiva por las especies a eliminar, que estarán en solución (en este caso, los compuestos cianurados). La mezcla de la fase orgánica (solvente + extractante) y la solución se realiza por agitación, que ha de cumplirse en un tiempo óptimo. Al cesar la agitación, las dos fases se separan por diferencia de densidades. La fase orgánica, cargada ahora con los compuestos tóxicos, se pasa a una segunda fase acuosa de menor volumen y adecuada composición química que inerte los compuestos tóxicos. Esta tecnología está



actualmente en fase de estudio y, por consiguiente, muy poco desarrollada.

- **Métodos de adsorción:** Ciertos minerales, el carbón activado y algunas resinas tienen la capacidad de adsorber compuestos de cianuro de una solución. Una vez que el cianuro oportuno ha sido adsorbido, el material adsorbente es separado de la solución y pasado a otro sistema donde el contaminante es desorbido y controlado. El adsorbente suele ser reactivado y reciclado para un uso futuro. Se describirán brevemente los adsorbentes más empleados:
 - **Minerales:** suelos, residuos y algunas fases minerales clásicas de yacimientos metálicos han demostrado tener cierto poder de adsorción de complejos cianurados; entre estos últimos podemos citar la ilmenita (FeTiO_3), el hematites (Fe_2O_3) o la bauxita ($\text{AlO}\cdot\text{OH}/\text{Al}(\text{OH})_3$). Además, algunas familias minerales como los feldespatos, las arcillas y las zeolitas han revelado cierto poder de adsorción del cianuro libre y sus complejos metálicos (Chatwin, 1990). Dependiendo de las características específicas del mineral que se trate, la adsorción del cianuro puede ser llevada a cabo mediante tres mecanismos; intercambio iónico, precipitación y/o interacción eléctrica (fuerzas de Coulomb). Estos procesos de adsorción son responsables de parte de la eliminación de compuestos cianurados en el agua superficial y subterránea, pero de la misma manera provocan un mayor consumo de reactivo en los tanques de lixiviación.
 - **Carbón activado:** el carbón activado se prepara generalmente a partir de la descomposición termoquímica de materiales carbonosos (hulla, resinas, madera...). La capacidad de adsorción



para el carbón suele ser muy buena, debido a que su elevada porosidad es sinónimo de una gran superficie específica; el gran problema es que este mecanismo es muy poco selectivo y cualquier anión, catión e incluso algún compuesto neutro puede ser adsorbido simultáneamente. Su aplicación en el campo de los complejos cianurados se reduce a efluentes de muy baja concentración.

- **Resinas:** las resinas suelen ser polímeros que contienen en las zonas superficiales gran cantidad de grupos funcionales con elevadas capacidades de intercambio iónico, siendo su efecto similar al de la extracción con solventes. Pueden ser altamente selectivos, pero su eficacia depende, para lo que respecta a la captación de derivados del cianuro, de la forma en que la solución haya sido generada y tratada. El tiocianato se adsorbe débilmente para las resinas más ensayadas.
- **Empleo de cianicidas:** el término “cianicida” se emplea, como se ha visto en el capítulo anterior, para denominar a aquellas sustancias que consumen ión cianuro en los circuitos de lixiviación, produciendo especies menos tóxicas. Por ejemplo, los minerales sulfurados, tales como el azufre elemental (S_8), la pirrotina ($Fe_{1-x}S$) y aniones solubles oxy-sulfurados ($S_2O_6^{2-}$ o $S_2O_3^{2-}$) reaccionan naturalmente con el ión cianuro para producir tiocianato.

En cualquier caso, el tiocianato es difícil de remediar, y sigue siendo un buen agente complejante para el oro. En consecuencia, la remediación del cianuro mediante su transformación a tiocianato no se considera viable.



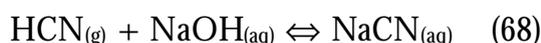
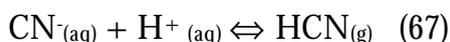
- **Proceso Noranda:** se lleva a cabo mediante la adición de sulfato de hierro (II) y de cobre al efluente cianurado. Al disociarse el sulfato, se forma, con los grupos OH⁻ disponibles el correspondiente hidróxido (Fe(OH)₃): el hierro (II) es oxidado a hierro (III) y el ión cúprico es reducido a ión cuproso. Este último se compleja con el cianuro libre disponible y precipita en forma de sal doble de cianuro (Konigsmann *et al.*, 1989). La formación de los cianuros cuprosos insolubles agota todo el cianuro libre disponible, lo que desestabiliza a los complejos solubles (WAD's), que se pueden disociar en mayor o menor medida (dependiendo de los valores de sus constantes de estabilidad), abriendo una vía a la eliminación final de los grupos cianuro (simples) mediante oxidación (se debe añadir en esta segunda etapa un agente oxidante). En este proceso, la cantidad de cobre requerida depende directamente de la concentración en cianuro residual de la solución; una proporción aproximada de 3:1 es suficiente para una eliminación efectiva del cianuro. Fue desarrollado específicamente para el distrito minero del que toma el nombre, considerándose adecuado para menas con cantidades significativas de Sb o As. (E.P.A., 1994). En la mina Hemlo (Ontario, Canadá), donde aún se detoxifica por esta vía, el proceso reduce los contenidos de cianuro total (valores medios) de 23 a 0,13 mg/l (Konigsmann *et al.*, 1989).

- **El proceso AVR para la recuperación del cianuro:** aunque no es un proceso de detoxificación, si no de regeneración del reactivo, este método emplea principios que bien podrían ser usados para la eliminación de los complejos de cianuro disueltos en el efluente, y se considera, por consiguiente, oportuna una breve descripción del mismo en este punto.

Como se ha apuntado anteriormente, en el manejo de soluciones cianuradas hay que extremar la precaución para asegurar que en todo



momento el pH de la solución esté en el rango alcalino, de forma que el ácido cianhídrico no se escape hacia la atmósfera. El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) es una aplicación directa de este principio. Utilizando ácido sulfúrico se provoca un descenso del pH de la solución, buscando promocionar la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio. Las reacciones que tienen lugar son:



El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) para la recuperación del cianuro queda ilustrado esquemáticamente en la figura 27.

En líneas generales, consiste en la adición de ácido sulfúrico a la solución residual, con lo que consigue la liberación de ácido cianhídrico en estado gaseoso. La corriente gaseosa (aire cargado con ácido cianhídrico) producida en el reactor es conducida entonces a una columna estanca, desde donde es absorbida a una segunda columna, que posee un sistema a contracorriente por donde circula una solución de sosa caústica (NaOH). Así, el cianuro de sodio formado según la reacción (68) puede ser recirculado al proceso de cianuración, lo que queda reflejado en la economía del mismo. A la solución detoxificada, por otra parte, se le añade cal en forma de caliza para promover la precipitación de los metales pesados que pueda contener la solución. Según pruebas piloto, los valores de cianuro total del efluente pueden ser reducidos por esta vía desde 330 mg/l a <2 mg/l (Smith y Mudder, 1991). Aunque no se ha extendido su aplicación, el proceso se empleó durante varias décadas, sobre todo en la



minería sudamericana y en algunas partes de Australia, como la mina Beaconsfield, en Tasmania. En este caso, el sistema se diseñó con unos altísimos niveles de seguridad, incorporando un sistema estanco que trabaja en depresión. La recuperación de reactivo alcanzada era muy buena, llegando al 95% (Smith y Mudder 1991).

La gran ventaja del proceso es obvia, sobre todo en minas remotas: el reactivo es reciclado, y los costes de operación reducidos. Además, se evita el problema de toxicidad en la solución residual debida a los productos de oxidación del cianuro (cianato, tiocianato y cloraminas). La mayor limitación del empleo de esta proceso es su mayor complejidad, cuando se compara con otras alternativas de detoxificación; además, implica la manipulación en grandes cantidades de la más letal de las especies cianuradas, el ácido cianhídrico. Por otra parte, no se ha podido llegar a demostrar que la calidad de los efluentes una vez tratados es lo suficientemente buena como para una descarga directa.

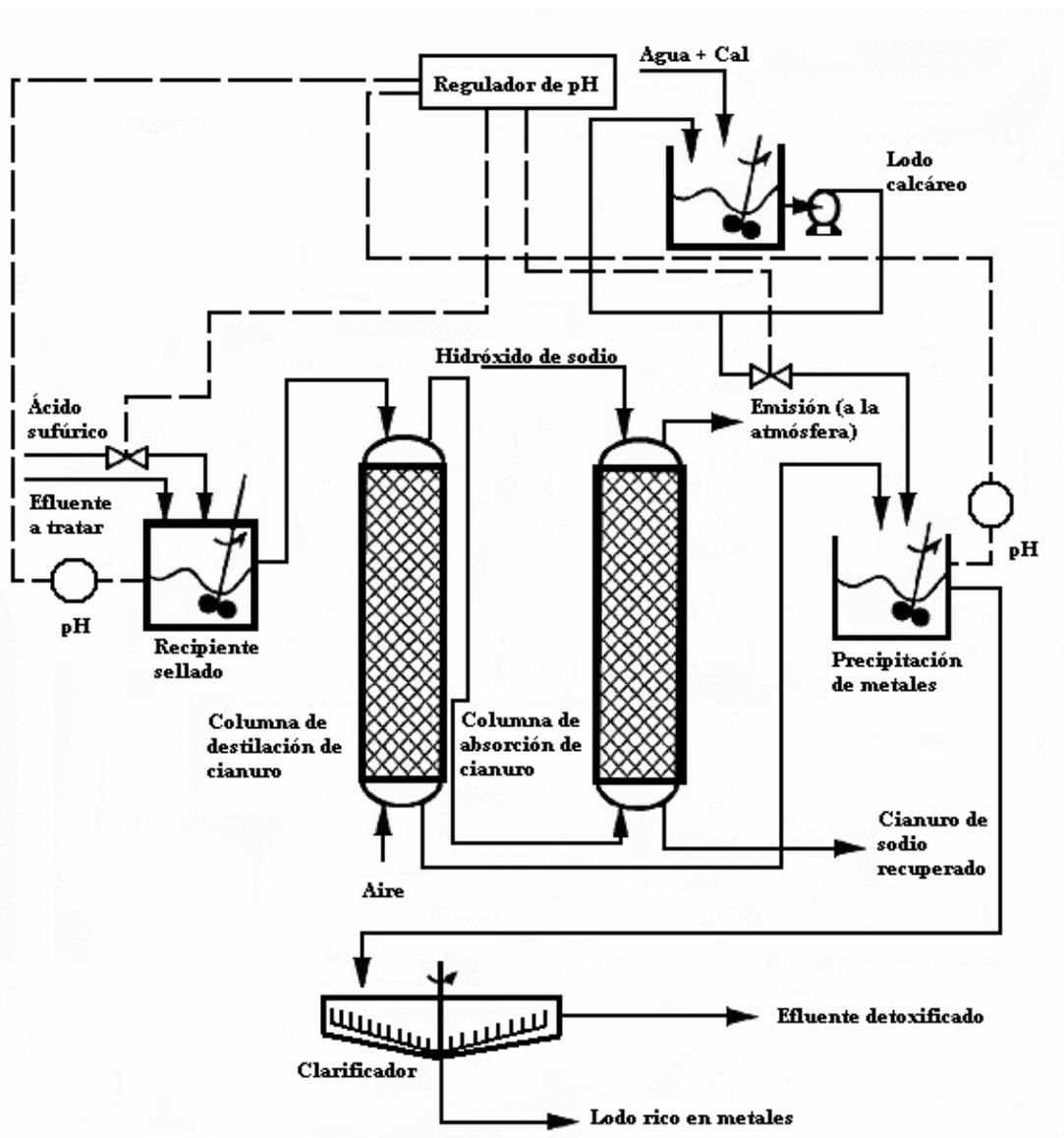


Fig. 27. Diagrama de flujo del proceso AVR (adaptado de Higgs, 1992)

Las investigaciones sobre la recuperación del cianuro continúan en varias direcciones simultáneamente; una de las más recientes (Botz, 2001) consiste en un tratamiento que separa los complejos de cianuro de las soluciones y los absorbe en perlas de resina de poliestireno denominadas *Vitrokele* (el proceso “Cyanosave”). La modificación de este proceso puede aplicarse tanto a las



soluciones como a los lodos, siendo entonces posible recuperar el reactivo (cianuro) y algunos metales como subproductos. El cianuro recuperado se recicla luego para utilizarlo en la planta de recuperación de oro. Aunque ha habido pruebas exitosas del proceso en minas de Canadá, Australia y los Estados Unidos, todavía no existe ninguna planta comercial y la investigación continúa.

En nuestro país, la investigación en cuanto a la degradación del cianuro se centra en los ensayos con bacterias específicas, como la *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (Universidad de Extremadura, Quesada *et al.*, 2004) y con nuevos oxidantes, como el permanganato potásico.

En la siguiente tabla (4) se recogen en forma resumida las principales aplicaciones de los métodos de oxidación, y los compuestos a que son aplicables:



Oxidación		Efectividad para oxidar						
		Cianuro libre	Tiocianato	WAD		SAD		
Proceso				Cd/Zn	Cu/Ni	Fe	Otros	¿Necesita otro tratamiento?
Oxidación biológica	Sí	Sí	La mayoría	La mayoría	Sí	Sí	Sí	Poco
Electro-oxidación	La mayoría	Sí	La mayoría	La mayoría	No	No	No	Sí
Cloración alcalina	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	No	Sí
Oxígeno	Sí	Algunos	Algunos	No	No	No	No	Sí
Ozono	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	No	Sí
Peróxido de hidrógeno	Sí	No	Sí	Algunos	Algunos	Algunos	No	Sí
Dióxido de azufre	Sí	Algunos	Sí	Sí	Sí	Sí	La mayoría	Poco
Ácido de Caro	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Poco
Fotólisis	No	No	No	Algunos	Algunos	Sí	Algunos	Sí
Ozonación fotolítica	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No (caro)
Peroxidación fotolítica	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

Tabla 4. Comparación de las aplicaciones principales de los métodos de oxidación



4. LOS TRATAMIENTOS PASIVOS. GENERALIDADES Y CAMPOS DE APLICACIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN A LOS TRATAMIENTOS PASIVOS

Durante los últimos quince años, la posibilidad de que los procesos naturales de depuración de aguas contaminadas pudieran resultar útiles cuando se aplican a aguas de mina ha dado lugar al desarrollo de una práctica denominada “tratamiento pasivo”. Los sistemas de tratamiento pasivo, de acuerdo con la definición adoptada por el consorcio integrante del proyecto de investigación PIRAMID (**P**assive **I**n situ **R**emediation of **A**cidic **M**ine/**I**ndustry **D**rainage, www.piramid.org 2000-2003), del que formó parte el Departamento de Explotación y Prospección de Minas de la Universidad de Oviedo es “*la mejora deliberada de la calidad del agua utilizando únicamente fuentes energéticas derivadas de procesos naturales (p.e. fuerzas gravitatorias, energía metabólica microbiana, fotosíntesis, luz solar...)* en sistemas que requieren únicamente un mantenimiento infrecuente para operar de una manera eficaz durante toda su vida útil” (Younger *et al.*, 2002; PIRAMID Consortium, 2003).

Su denominación nace de la necesaria distinción de este tipo de sistemas de las únicas tecnologías que hasta 1980 se aplicaban para el tratamiento de aguas de mina, que actualmente serían las que se conocen como “tratamientos activos”. De una forma general y global, un tratamiento activo no es otra cosa que la aplicación de la ingeniería de aguas residuales a las aguas de mina. Así, la siguiente definición formal de tratamiento activo (Younger *et al.*, 2002) pone de manifiesto las diferencias entre ambos tipos: “*El tratamiento activo es la mejora de la calidad del agua mediante métodos que requieren de la participación de fuentes de energía artificiales y/o reactivos (bio)químicos*”. La “energía artificial” a la que se hace referencia en la definición anterior puede ser suministrada de varias formas: energía eléctrica



(bombeo, aireación), energía calorífica (activación físico-química) o en forma de presión (control de ratios de conversión líquido/gas). En cuanto a los reactivos que también se citan en la definición de tratamiento activo, para el caso de las aguas de mina suelen ser principalmente compuestos generadores de alcalinidad, polímeros orgánicos y, en algunos casos, gases a presión.

Resulta fácil entender que, en principio, los principales atractivos de un sistema activo son la ausencia de límites en la calidad de las soluciones a tratar y el control preciso del proceso, mientras que los sistemas pasivos, cuando son aplicables, suelen responder mejor a un análisis coste/beneficio desde el punto vista económico y medioambiental. Así, las denominadas tecnologías pasivas utilizan los procesos naturales químicos y biológicos que mejoran la calidad del agua. Idealmente, un tratamiento pasivo no requiere utilización de reactivos químicos y poco o nada de requerimientos en cuanto a mantenimiento. Los costos de este tipo de tratamientos se refieren fundamentalmente a los relativos a la utilización de terreno y a las operaciones de construcción del sistema. Como término medio, se estima que la vida útil de un sistema pasivo es de entre 20 y 30 años (Watzlaf *et al.*, 2004).

El objetivo de aplicar sistemas de tratamiento pasivo a soluciones contaminadas, cualquiera que sea su origen, es intensificar los procesos naturales de mejora de la calidad de las aguas, de forma que estos procesos tengan lugar dentro del sistema de tratamiento y no en las aguas receptoras: evidentemente, esto implica un riguroso conocimiento de los aspectos físico-químicos que controlan la eliminación de los contaminantes que en cada caso se consideren. Estas tecnologías utilizan procesos de eliminación de contaminantes que son más lentos que los correspondientes a los utilizados en los sistemas de tratamiento convencional, por lo que, para lograr resultados similares, se requieren mayores tiempos de retención del agua de mina dentro del sistema y mayores superficies



de tratamiento. Dos factores importantes que determinan si el objetivo se puede alcanzar con resultados satisfactorios, son la cinética de los procesos de eliminación y/o transformación de contaminantes y el tiempo de retención del agua de mina en el sistema de tratamiento. A veces, en el caso particular de un emplazamiento minero, el tiempo de retención está limitado por la disponibilidad de terreno suficiente. Sin embargo, la cinética de los procesos de eliminación de contaminantes se puede modificar actuando sobre las condiciones medioambientales que existen dentro del sistema particular de tratamiento. Normalmente, el tamaño de un sistema de tratamiento se selecciona haciendo un balance del espacio disponible y los costes de construcción, así como del caudal y calidad del agua a tratar y la calidad requerida para el efluente; todo ello se debe comparar con los costes de posibles tratamientos químicos alternativos.

La observación de que el agua que atravesaba los humedales naturales experimentaba una mejora notable en su calidad, llevó a utilizarlos en EEUU y otros países como un método natural de tratamiento de las aguas residuales urbanas y de tormenta (y algunos efluentes industriales) a partir de 1980, a pesar de que la primera referencia que se tiene de lo que hoy se conoce como “sistema pasivo” data de 1950 en Alemania, cuando el Dr. Kathe Siedel investigó sobre la eliminación de contaminantes orgánicos comunes a partir de determinadas especies de plantas acuáticas (Campbell y Ogden, 1999). Numerosos estudios posteriores demostraron que los mecanismos involucrados en la mejora de la calidad eran principalmente dos: reacciones químicas y biológicas naturales y dilución con aguas no contaminadas (Wieder y Lang, 1982; Stark *et al.*, 1990). Actualmente, es bien sabido que los humedales naturales pueden eliminar metales procedentes de aguas ácidas (Kleinmann, 1990; Hedin y Nairn, 1993; Ordóñez, 1999). Las acumulaciones de limonita (explotadas antiguamente como fuente de hierro) y de ciertos óxidos mixtos de Mn y otros metales, son el producto de



mecanismos de eliminación mediante humedales en diferentes condiciones de acidez (Hammer y Bastian, 1989; Younger *et al.*, 2002). Los humedales de origen natural forman parte del sistema de aguas superficiales de la cuenca hidrológica en la que se ubican, por lo que en caso de ser utilizados para la depuración de las aguas, han de observarse las normas limitativas respecto a la calidad del agua vertida: así, en muchos casos resulta inviable aplicar estos sistemas a la depuración de un agua de mina. Dado que la utilización de humedales naturales para el tratamiento de las aguas resultaba cada vez más problemático, al tratarse de espacios normalmente protegidos, en los que, para evitar su deterioro, la hidrología y la carga química deben ser mantenidos dentro de unos límites estrechos, se pasó a desarrollar humedales artificiales, que tratan de reproducir las condiciones existentes en los humedales naturales incorporando sus características fundamentales.

Es especialmente durante la última década cuando se ha venido estudiando con gran intensidad la posibilidad de utilización de tratamientos pasivos aplicados al agua de mina, de forma que estado del arte actual puede resumirse diciendo que las técnicas para la eliminación de hierro de aguas ácidas (o alcalinas) está bien establecido y que los sistemas diseñados para este fin son totalmente fiables, mientras que cuando el contaminante es otro (As, Cu, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn,...), la tecnología ha sido menos estudiada y continúa siendo objeto de investigación, por lo que la implementación a gran escala de sistemas pasivos en estos casos estará sometida a notables incertidumbres (Younger *et al.*, 2002).

El objetivo del presente trabajo es la evaluación de las posibilidades que este tipo de tratamientos ofrecen para eliminar los compuestos derivados del cianuro en efluentes de procesos de cianuración. La solución objeto de descontaminación puede ser tratada con un sistema pasivo previo y/o posterior a un sistema de tratamiento químico, con la finalidad de reducir los costes de



tratamiento global del agua o como una potencial alternativa parcial al tratamiento químico puro.

4.2. TECNOLOGÍAS PASIVAS. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS

Los procesos de eliminación de contaminantes se llevan a cabo en la práctica materializados en distintas formas tecnológicas. Actualmente, los diferentes sistemas que pueden ser catalogados como pasivos pueden ser agrupados en tres categorías diferentes (Younger *et al.*, 2002):

- Sistemas pasivos de medio inorgánico (IMPs, *Inorganic Media Passive systems*).
- Sistemas de flujo subsuperficial con actividad bacteriana sulfato-reductora (SFBs, *Subsurface Flow Bacterial reduction systems*) y
- Sistemas pasivo tipo “humedal” (*Wetland-type passive-systems*).

A continuación se realizará una breve descripción de los dos primeros tipos de sistemas; para los sistemas pasivos tipo “humedal”, la descripción será más exhaustiva (aunque sin pretender realizar un análisis demasiado detallado) debido a que, como se verá en los capítulos 6 y 7, serán los sistemas elegidos y evaluados en cuanto a la consecución del objetivo del presente trabajo. Se observará en esta parte del capítulo un enfoque más técnico que científico tanto en el diseño como en la evaluación de los sistemas descritos: como se ha comentado, es fácil entender que, siendo un sistema pasivo un sistema tan complejo desde el punto de vista bio-geoquímico, ha de ser una tecnología cuyo diseño se vale de reglas de decisión basadas en criterios empíricos principalmente.



4.2.1. Los sistemas pasivos de medio inorgánico (IMPs)

Estos sistemas son conceptualmente muy simples: se trata de realizar cambios en la composición química de la solución que tratan (eliminación de contaminantes) mediante la precipitación y/o disolución de algunas especies minerales. Los casos más comunes son los aquellos en los que el mecanismo clave es la disolución de la caliza (ALDs y OLDs), proceso mediante el cual se logra ajustar el pH, neutralizar la acidez y añadir alcalinidad (principalmente en forma de iones bicarbonato) a la solución. La caliza es ideal para ser empleada en este caso como reactivo base para promocionar los procesos anteriores, debido a que es barata, inocua y se encuentra disponible en la gran mayoría de los distritos mineros (factor clave cuando el sistema aplica a aguas de mina).

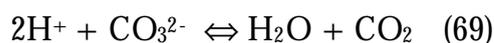
En los sistemas activos, la caliza nunca ha sido muy usada, debido principalmente a dos razones: su tendencia a ser recubierta superficialmente con hidróxidos metálicos sólidos (con lo que pierde su reactividad) y la lenta cinética de su proceso de disolución (si se compara con otras sustancias, como el hidróxido de sodio). La tendencia actual de estos sistemas es incorporar, además, algunos otros medios inorgánicos (fragmentos rocosos, etc) que puedan actuar como superficies disponibles donde los precipitados se puedan acumular. En la mayoría de los casos, este medio alternativo puede ser inerte (p.e. grava silícea), mientras que en algunos casos especiales se recomienda el empleo de materiales generadores de alcalinidad.

Canales anóxicos de caliza (ALDs, Anoxic Limestone Drains)

Los canales de caliza son una aplicación directa de lo comentado anteriormente: se trata de un canal anóxico relleno de fragmentos de caliza de tamaño de grano tipo grava, generalmente de un diámetro de entre 50 y 75 mm



(PIRAMID Consortium, 2003) por el que se hace pasar la solución a tratar. De esta forma se logra, mediante la disolución de la caliza, generar alcalinidad y neutralizar la acidez protónica, mediante la acción combinada de los iones carbonato y bicarbonato, según la siguiente reacción (Watzlaf *et al.*, 2004):



A este respecto, además de los grupos OH⁻, también se han mostrado como generadores de alcalinidad diversos compuestos en forma iónica: silicato, carbonato y bicarbonato, borato, ligantes orgánicos, fosfato e ión amonio (Hem, 1985). En el interior del canal se deben mantener condiciones reductoras (lo que se logra enterrando el canal, ver figura 30.e), de forma que los metales polivalentes (sobre todo Fe y Mn) se mantengan en su forma reducida, evitándose así la formación de hidróxidos y su consiguiente precipitación. Para evitar la colmatación del sustrato con los potenciales hidróxidos, es importante, además de lo ya comentado, no tratar por esta vía soluciones con más de 1 mg/l de oxígeno disuelto o con más de 2 mg/l de Al³⁺ y/o Fe³⁺: estos metales son susceptibles de hidrolizarse en condiciones reductoras, precipitando el hidróxido correspondiente (los hidróxidos así formados recubren los fragmentos de caliza, cesando de esta forma su disolución y llegando a la colmatación de la sección del canal, con el consiguiente cese del flujo).

Como consideraciones prácticas a cerca del comportamiento de estos sistemas, se proponen (Younger *et al.*, 2002) tiempos mínimos de residencia de 14 horas (estimación del momento en que la generación de alcalinidad deja de aumentar de manera significativa, según Watzlaf *et al.*, 2004) y, una vez que se conocen las dimensiones del canal, se puede asegurar que el flujo se produzca de forma efectiva a través del canal manipulando los factores de la ley de Darcy (ver sección 4.3.4): maximizando la conductividad hidráulica (grava bien clasificada), la sección transversal y el gradiente hidráulico.



Canales calizos en condiciones oxidantes (OLDs, *Oxic Limestone Drain*) y reactores aerobios (OCLR, *Open Channel Limestone Reactors*)

Debido a las limitaciones de operación que poseen los ALDs en cuanto al contenido del influente en oxígeno disuelto, Al^{3+} y Fe^{3+} , no son viables en muchos casos. Una alternativa común en estos casos son los sistemas denominados RAPS (ver sección 4.2.3), que por otra parte implican una implementación más compleja que un ALD. Una solución intermedia, que comparte la simplicidad del ALD y es apto para operar en condiciones oxidantes es el OLD (*Oxic Limestone Drain*). El mecanismo en el que se basa esta tecnología es el hecho de que, manteniendo un flujo rápido (> 0.1 m/min) de la solución en el interior del sistema, los hidróxidos de Fe y Al formados se mantienen en suspensión, con lo que abandonan el lecho sin quedar retenidos en el mismo, evitando así su colmatación. Situando a la salida del sistema una balsa que actúe como decantador, quedarán depositados en ésta. Los procesos de generación de alcalinidad son los mismos que en los sistemas ALD (Cravotta y Trahan, 1999), al ser también sistemas cerrados.

En el caso de utilizar canales abiertos, donde predominarán las condiciones oxidantes, con la consiguiente precipitación de hidróxidos, la disolución de la caliza se ve mermada, pero aún se produce de forma significativa. Así, se puede sugerir el empleo de canales abiertos de caliza (OCLR, *Open Channel Limestone Reactors*) en determinadas circunstancias especiales, como pueden ser los casos en los que el tratamiento pasivo deba ser llevado a cabo en áreas rocosas, donde la excavación de un canal anaerobio resultaría prohibitiva económicamente o en áreas inaccesibles, como arroyos en las partes altas de las cuencas que pudieran estar afectados por un drenaje ácido.

Las condiciones de diseño de los OLD son similares a las descritas para los ALDs; únicamente se ha de tener en cuenta que, al ser necesaria una velocidad



mayor de la solución a tratar a través del lecho, las condiciones hidráulicas se han de mejorar. Para este propósito basta, generalmente, con el empleo de fragmentos calcáreos tamaño “canto” (en torno a 100 mm de eje mayor y 30 de eje menor). Para los tamaños de los sistemas actualmente operativos, los tiempos de residencia están en torno a tres horas. En cuanto a los OCLRs, son una tecnología en desarrollo con respecto a la cual aún no existen criterios de diseño fiables.

Reactores de medio carbonatado para la eliminación del Mn, Zn, Cd y As

Actualmente se está investigando el comportamiento de sistemas de sustrato carbonatado para la eliminación de contaminantes no tan comunes como el Fe o el Al en las aguas de mina, como pueden ser el Mn, Zn, Cd o As: los resultados serán extrapolables a cualquier tipo de soluciones que contengan los contaminantes citados. Además de la calcita, se han realizado ensayos con dolomita y siderita como lechos. Cabe hacer mención al mejor desarrollado de estos sistemas, un OCLR diseñado para la eliminación del Mn, que se ha patentado bajo la denominación de “*Pyrolusite Process*” y que implica el uso de cultivo de bacterias modificadas genéticamente. Se ha encontrado que la dolomita es un sustrato mucho más eficaz que la calcita en la eliminación del Mn: además, la pirolusita que se forma en la superficie de la dolomita hace de “sorbente” para el resto de metales en solución (tanto es así, que en ensayos piloto se ha obtenido una eliminación total de Cu, Zn y otros contaminantes, según Pretorius y Linder, 2001).

Para la eliminación de As y Cd en soluciones ferruginosas, Wang y Readon (2001), han ensayado con éxito sustratos de calcita y siderita.



Además, existen otros sistemas de más detalle y en proceso de desarrollo, como los reactores tipo SCOOFI en los que no cabe entrar ahora, por ser demasiado específicos y estar fuera del objetivo del presente trabajo. Una recopilación actualizada y rigurosa puede ser consultada en Younger *et al.* (2002) y en PIRAMID Consortium (2003).

Cascadas de aireación

Aunque se trata de sistemas que no utilizan ningún medio sólido para el tratamiento del agua, son muy utilizados en los diseños de sistemas pasivos y en la literatura específica se incluyen dentro de los sistemas de medio inorgánico. En algunos casos, cuando la solución a tratar tiene bajos contenidos en oxígeno disuelto, la aireación de la misma es fundamental para promover las reacciones de oxidación responsables de la eliminación de contaminantes (el caso más común en aguas de mina es la eliminación del Fe^{2+} por precipitación, previa oxidación a Fe^{3+}). Así, la forma más común y simple de conseguir el incremento necesario en oxígeno disuelto es mediante la circulación de la solución por una cascada de aireación, que consiste únicamente en una serie de escalones a través de los cuales la solución fluye, por gravedad (es necesaria entonces, una topografía adecuada para que el elemento desarrolle su función “pasivamente”).

A pesar de su aparente simplicidad, el diseño de cascadas de aireación es aún objeto de investigación y debate. Sin entrar en complicadas teorías de mecánica de fluidos, el fundamento de la aireación es que el flujo de solución “rompe” en cada escalón en finas láminas, de forma que la superficie de contacto aire-solución es mayor, maximizando así la transferencia de oxígeno de un medio a otro. Para asegurar que el proceso anterior tenga lugar satisfactoriamente, Younger *et al.* (2002) sugieren 100 mm de anchura de escalón por cada l/s de



caudal a tratar. Las casadas de aireación demasiado largas deben evitarse, debido a la rápida formación y acumulación de precipitados (en todo caso, se dispondrán tramos de cascada separados por celdas de sedimentación). En la aplicación a aguas de mina, se recomienda que las cascadas se construyan con materiales sulfato-resistentes, que si bien son más caros, son sencillos de limpiar y muy robustos.

Cuando no hay espacio disponible, una alternativa a las cascadas de aireación puede ser la implementación de un venturímetro en línea con el conducto de circulación de la solución, a la que introduce aire.

4.2.2. Sistemas de flujo subsuperficial con actividad bacteriana sulfato-reductora

Los sistemas de flujo sub-superficial con actividad bacteriana sulfato-reductora se subdividen en dos categorías:

Barreras reactivas permeables (PRB, *Permeable Reactive Barrier*)

Se utilizan principalmente en la depuración de aguas de acuíferos contaminados con compuestos inorgánicos, aunque también es una tecnología válida para aguas subterráneas en general. El concepto de barrera permeable reactiva es simple: se trata de un medio permeable constituido por un material geoquímicamente apropiado que se sitúa transversalmente al flujo de agua subterránea que se pretende tratar. Al atravesar el flujo la barrera, tienen lugar las reacciones biológicas y químicas que se intenta promocionar para la eliminación del/los contaminante(s). Así, tras atravesar la barrera, la calidad del agua es mejorada en gran medida.



Esta tecnología también es actualmente objeto de investigación, dado que su construcción y mantenimiento son muy delicados (ver figura 30.d) y su funcionamiento, hasta cierto punto, incierto (principalmente debido al agotamiento del componente reactivo de la barrera y a la colmatación de sus poros, que derivaría en el cese del flujo a su través). Para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas por drenajes de minas, el sustrato más habitual es un medio orgánico que pueda crear condiciones ideales para una reducción bacteriana de los sulfatos. En muchos casos será necesario crear una mezcla de sustrato orgánico y fragmentos de roca que pueda proporcionar una buena combinación de reactividad y conductividad (recientes estudios han puesto de manifiesto que la conductividad ideal para la barrera sería entre 5 y 10 veces la del acuífero, Gavaskar *et al.*, 1998). Younger *et al.* (2002), a partir del estudio de datos presentados por varios autores sobre el comportamiento de barreras permeables reactivas, estiman que para la mayoría de los casos, un tiempo de residencia de tres días es suficiente.

En el diseño de estos sistemas resulta esencial un estudio riguroso tanto de la masa de agua contaminada como de su movimiento. Otros parámetros de importancia son: la conductividad hidráulica del acuífero, la velocidad del flujo y la definición y dispersión de la pluma de contaminante.

Reactores anaerobios para el tratamiento de aguas de mina superficiales

Esta tecnología ha sido estudiada durante la última década para la eliminación eficaz de metales y sulfatos en las aguas de mina. Se pensó en reactores anaerobios debido a que si bien los sistemas tipo humedal eliminan bien los metales que hay en solución, no ocurre lo mismo con los sulfatos (eficacia en general inferior al 20%). En la mayoría de las aguas de mina, el contenido en



sulfatos está muy por encima del contenido en metales debido a que las condiciones ligeramente oxidantes son aptas para la eliminación de metales, pero no ocurre lo mismo con los iones sulfato. Así, se pensó en un cambio en las condiciones del sistema que hiciese más favorable la eliminación de éstos mediante la combinación de ambientes reductores en sustratos ricos en materia orgánica, condición necesaria para la actividad de las bacterias sulfato-reductoras.

Empíricamente se ha demostrado que la dirección del flujo más adecuada es la vertical, de abajo hacia arriba ya que ayuda a mantener buenos valores de la porosidad en el sustrato (la circulación horizontal presenta algunos de los problemas que aparecen en los sistemas ALD y la circulación vertical a favor del gradiente gravitatorio provoca un efecto de compactación del sustrato que reduce en gran medida su permeabilidad). Una medida beneficiosa para evitar el establecimiento de vías preferenciales de flujo es (además de alimentar al sistema por diferentes puntos) instalar una capa de grava fina bien clasificada cada metro, que ayudará a redistribuir el flujo antes de que éste acceda a la próxima capa reactiva. En la actualidad, se estima que los tiempos de residencia ideales para un tratamiento eficaz pueden variar entre cuarenta horas y cuatro días (Younger *et al.*, 2002).

4.2.3. Sistemas tipo “humedal”

Introducción

Actualmente, son las tecnologías pasivas más empleadas para el tratamiento de aguas de mina, y se cree que a corto/medio plazo lo seguirán siendo. Existen numerosas razones que apoyan esta predicción, como pueden ser su atractivo económico y medioambiental, así como el hecho de que comienzan a



ser catalogadas como “tecnologías válidas” para algunos casos concretos (como la eliminación del hierro, antes citada). En cualquier caso, sí es cierto que poseen algunas limitaciones de uso y son, por consiguiente, sistemas no aptos en determinadas condiciones (por ejemplo, para el tratamiento de soluciones con elevadas cantidades de metales pesados, como Hg o Cd). Las diferentes variedades de los sistemas tipo humedal son cuatro:

Balsas de sedimentación

Actualmente, algunos organismos y autores recomiendan que una celda de sedimentación sea el primer elemento de cualquier sistema pasivo debido a su simplicidad y su potencial eliminación de sólidos inertes en suspensión (es decir, eliminar o reducir la turbidez de la solución a tratar): es evidente que resultará mucho más sencillo retirar el sedimento acumulado de una celda de este tipo que de un humedal propiamente dicho, con lo que además se logra prolongar de forma significativa la vida útil del mismo. Muchas de las soluciones susceptibles de ser sometidas a un tratamiento pasivo llevarán en suspensión finas partículas (por ejemplo, de suelo) de naturaleza inerte, como pueden ser las arcillas o el cuarzo, que quedan satisfactoriamente retenidas en una balsa de sedimentación. Un criterio de diseño de primera aproximación es el sugerido por Younger *et al.* (2002) para la superficie de una balsa de sedimentación y viene dado por la siguiente expresión:

$$A_{sp}=100.000 \cdot Q_d$$

donde A_{sp} es el área de la balsa, en m^2 , y Q_d el caudal de diseño, expresado en m^3/s . Expresiones más exactas y rigurosas se pueden obtener aplicando la teoría de la sedimentación, pero la expresión anterior es válida para la gran mayoría de las aguas de mina convencionales. Para el área obtenida (directamente



función del caudal), el tiempo de residencia puede variar entre 3 y 4 horas, aunque en ocasiones puede ser deseable mucho más (hasta 72 horas). También se puede emplear para el diseño de estos elementos la expresión utilizada para los humedales aerobios (ver sección siguiente) o un criterio muy general, de tanteo: 100 m² de superficie por cada l/s de caudal (PIRAMID Consortium, 2003)

La relación longitud:anchura de las celdas de sedimentación, para operar en buenas condiciones hidráulicas (evitar vías preferenciales de circulación y cortocircuitos) debe estar comprendida entre 2:1 y 5:1. Por último, conviene diseñar estas unidades con factores de seguridad importantes, ya que se debe tener en cuenta que, a medida que la acumulación de sólidos reduce el volumen efectivo de la celda, el tiempo de residencia disminuirá.

Humedales aerobios

Como ya se ha comentado, los humedales aerobios son actualmente una tecnología aceptada y establecida para la eliminación de Fe y Mn (también Zn en forma de carbonato), en aguas netamente alcalinas (pH > 6). El factor común de estas aplicaciones exitosas de los humedales aerobios es el predominio de los procesos de oxidación e hidrólisis, junto con varios mecanismos de sedimentación. El resultado de los procesos de oxidación y de hidrólisis es una producción neta de acidez en forma de protones, por lo que este tipo de sistemas solamente es apto para soluciones netamente alcalinas (en el caso de tratar un agua ácida, el pH caería hasta un valor, generalmente inferior a 5, en el que la mayoría de los metales son solubles). Para el tratamiento de un agua ácida por ésta vía, es necesario un pretratamiento para neutralización de la acidez (por ejemplo, un ALD).



Básicamente, un humedal aerobio es una celda rellena con una somera capa de algún sustrato (generalmente orgánico, aunque puede ser de otro tipo) sobre el cual se plantan especies vegetales que resulten resistentes a las condiciones de la solución a tratar y que tengan un papel activo en el proceso depurador (ver sección 4.3.3) a una razón aproximada de un pie de planta por 0,5 m². Superficialmente circula la solución a tratar, con una lámina de unos 15-25 cm (no menos de 10 cm, para evitar el crecimiento de hierba común). Las especies vegetales, además de proporcionar condiciones favorables para la sedimentación de metales, provocan una circulación más sinuosa (lenta) del flujo, alterando de la misma manera el perfil de velocidad del flujo en profundidad: todo esto favorece la eliminación de metales mediante lentas reacciones químicas y biológicas. Además, sus marcados ciclos vitales derivan en un importante aporte de materia orgánica al sustrato, apto para el desarrollo de procesos de degradación biológica. A pesar de que existen procesos de absorción de contaminantes por las especies vegetales, que a menudo se ven reflejados en elevadas concentraciones de los mismos en la biomasa vegetal, no son mecanismos cuantitativamente importantes en la mejora de la calidad de la solución a tratar.

En cuanto al diseño de estos sistemas, aunque existen manuales de referencia, las recomendaciones generales son las siguientes (Younger *et al.*, 2002):

- Asegurar que el sustrato quede dispuesto según una superficie no demasiado regular, preferiblemente ondulada, de forma que la lámina de solución a tratar tenga diferentes valores, que se creen pequeñas islas, zonas densamente vegetadas y zonas sin vegetación. Así, un habrá mayor disponibilidad de hábitats y mayor variedad de actividad biológica, y el flujo será más lento. Todas estas consideraciones dotarán al sistema de mayor eficiencia. En este punto cabe poner de manifiesto que cualquier



humedal aerobio tendrá partes importantes anaerobias (siendo la regla igual de válida en sentido contrario).

- En la celda, establecer por todos los taludes pendientes de ratio 1:3 o menores, para hacer más accesible la superficie del sistema.
- Establecer vegetación arbustiva en el entorno del sistema y evitar los grandes árboles.
- Evitar en la morfología del sistema los ángulos rectos (se crean zonas donde apenas hay flujo) y las líneas rectas marcadas que, por otra parte, no se integran tan bien en el entorno como las formas redondeadas.
- Distribuir el influente lo más uniformemente posible a lo ancho del sistema.

En lo que respecta al cálculo de la superficie necesaria, en el caso del tratamiento de aguas de mina, es común aplicar la expresión sugerida por Hedin (modificada de Tartius *et al.*, 1999) que se comenta en la sección 4.4 (los valores del parámetro R_A se encuentran establecidos para los contaminantes más comunes).

Humedales de sustrato orgánico (*Compost wetlands*)

Los humedales aerobios fueron las primeras tecnologías pasivas que se emplearon para el tratamiento de aguas de mina. Pronto se hizo patente el problema de estos sistemas: al ser aplicados a un agua netamente ácida, provocaban un nuevo descenso del pH en las mismas, debido a la liberación de protones durante la hidrólisis del Fe^{3+} y del Al^{3+} . Con el desarrollo de la tecnología, se fue contrastando que este efecto de disminución del pH era mucho menos marcado en aquellos sistemas en los que se habían añadido al sustrato



algunas capas de sustrato orgánico (compost) para promocionar el crecimiento de los vegetales.

Así, se pensó en la idoneidad de los humedales de sustrato orgánico como variante a los humedales aerobios. Aparentemente, tienen el mismo aspecto que éstos: esto es, una celda con una capa de sustrato en el que pueden ser plantadas especies vegetales. La principal diferencia es la naturaleza del sustrato, al incorporar los humedales de sustrato orgánico, como su propio nombre indica, capas de material rico en materia orgánica, favoreciendo así la actividad bacteriana responsable de la reducción de los sulfatos, proceso responsable del consumo de acidez, de la generación de alcalinidad en forma de bicarbonato y de parte de la eliminación de Fe y Zn en forma de sulfuros y del Mn en forma de óxido o carbonato. Además, la eliminación del Al en forma de hidróxido se ve favorecida por la subida del pH de la solución a tratar. En estos sistemas, una parte del flujo es superficial, estando entonces el sustrato en un continuo proceso de intercambio iónico y molecular con los solutos, mediante diferentes mecanismos químicos (principalmente difusión molecular). La interfase sustrato-solución es la zona clave de desarrollo de procesos de eliminación de contaminantes ya que es, además, la frontera mediante la cual entran en contacto la solución oxigenada que se pretende tratar y la solución que satura el sustrato, que se encuentra en condiciones anaerobias (se debe mantener siempre saturado). Otro factor que entra en juego añadiendo complejidad al sistema son las potenciales raíces de las especies vegetales (generalmente *Typha* o *Phragmites*) que mantienen condiciones locales ligeramente oxidantes en la interfase, inhibiendo de esta forma la actividad de las bacterias anaerobias, pero proporcionando nutrientes orgánicos necesarios para la comunidad bacteriana sulfato-reductora.

Siendo tal su complejidad bioquímica, los humedales de sustrato orgánico (en algunas ocasiones denominados “humedales anaerobios”) son fácilmente



desequilibrados. Por ejemplo, raramente son capaces de eliminar más del 20% de la carga de sulfatos que reciben (Jarvis y Younger, 2000).

Actualmente se tiende a emplear este tipo de sistemas únicamente en aquellas ocasiones en las que otras tecnologías alternativas (como los RAPs, ver sección siguiente) no son viables.

En cuanto a las características de diseño de estos sistemas, son similares a las comentadas para los humedales aerobios, teniendo en cuenta dos diferencias notables: si bien se emplea la misma expresión para determinar el área (la sugerida por Hedin, ver 4.2.6), el valor del parámetro R_A a introducir es en este caso la acidez total (expresada en equivalentes de CaCO_3), que a su vez se calcula mediante la siguiente expresión que tiene en cuenta, además de la acidez protónica, la contribución a la misma que deriva de la presencia de metales en solución:

$$\text{Acidez total (mg/l equivalentes de CaCO}_3) = 50 (2[\text{Fe}^{2+}/56] + 3[\text{Fe}^{3+}/56] + 2[\text{Mn}^{2+}/55] + 3[\text{Al}^{3+}/27] + 2[\text{Zn}^{2+}/56] + 1000 \cdot (10^{-\text{pH}}))$$

donde se recomienda introducir otros cationes, tales como los de Cu o Cd, si se encuentran presentes en concentraciones significantes (Younger *et al.*, 2002).

En cualquier caso, el modelo no parece ser tan apto como lo es para el diseño de humedales aerobios. Debido a las diferentes solubilidades de los metales comunes en función del pH, los humedales de sustrato orgánico eliminan preferentemente ciertos metales, en el siguiente orden: Al, Fe, Cu, Zn, Cd, Mn (Lamb *et al.*, 1998).

El espesor ideal de la capa de sustrato orgánico (preferentemente de naturaleza básica) es de unos 0,5 m. No se recomiendan espesores mayores debido a que:

- El coste de la construcción sería superior.



- Las capas demasiado profundas contribuirán poco a los procesos de eliminación, que se desarrollan preferentemente en la zona superficial, y
- Sustratos muy profundos implican un mantenimiento complicado.

Como indicaciones finales, apuntar que no es deseable compactar el sustrato, de modo que posea una buena permeabilidad (conductividades hidráulicas entre 0,01 y 1 m/d son aceptables) y que se sugiere instalar pequeños diques de sustrato (bermas) perpendiculares a la dirección del flujo, para maximizar el contacto con la solución, al aumentar el recorrido por seguir una trayectoria serpenteante.

Para asegurar la presencia de bacterias sulfato-reductoras en el sustrato, generalmente basta con incluir en cierta proporción material fecal de mamíferos. Algunos de los sustratos que se han probado hasta la fecha con éxito son (Younger *et al.*, 2002): estiércol de vaca y/o de caballo, ambos mezclados con paja, residuos vegetales, residuos de plantas depuradoras de agua y residuos orgánicos derivados de la industria del papel. Por último, la presencia de especies vegetales, si bien es beneficiosa para los aspectos hidráulicos y como generadora de nueva materia orgánica, es opcional en este tipo de sistemas.

Sistemas reductores y generadores de alcalinidad (*RAPs, Reducing and Alkalinity Producing Systems*)

En un principio, los sistemas tipo RAPs nacieron como una alternativa a los sistemas ALD, cuyas aplicaciones se veían restringidas a efluentes con bajos contenidos de oxígeno disuelto, de Fe^{3+} y de Al^{3+} . Además, resulta obvio que un ALD sólo puede ser un primer elemento de un sistema pasivo, ya que es ineficaz situarlo tras una celda de sedimentación o tras un humedal aerobio. Un sistema RAPs propiamente dicho consiste en un ALD recubierto por una capa de



compost, cuya función es reducir los cationes de Fe^{3+} a Fe^{2+} y reducir el contenido en oxígeno disuelto (principalmente por medio de actividad bacteriana, Watzlaf *et al.*, 2004) antes de que la solución a tratar entre en contacto con las partículas de caliza. En estas condiciones, el rango de soluciones que se pueden tratar mediante un sistema generador de alcalinidad se hace más amplio. En la práctica, a pesar de que en la capa de compost suprayacente tienen lugar otros fenómenos en cierta medida (reducción de sulfatos y eliminación de hierro en forma de sulfuro y de aluminio en forma de hidróxido, hecho este último que se ve reforzado por la inexistencia en estos sistemas de acumulaciones de hidróxidos que recubran los fragmentos de grava calcárea), los sistemas RAPs se diseñan con la simplificación de que en la capa orgánica solamente se reduce el hierro y disminuye el contenido en oxígeno disuelto. En ocasiones se pueden mezclar ambos sustratos, quedando una única capa aproximadamente homogénea en composición.

Estos sistemas generalmente funcionan con un flujo vertical: de este modo, como la totalidad de la solución es obligada a atravesar los dos sustratos, el sistema suele ser mucho más eficiente que los humedales de sustrato orgánico (o bien requiere mucho menos espacio para lograr el mismo nivel de tratamiento, en términos de mejora de la calidad de la solución objeto). Siempre que sea viable (la diferencia de cota topográfica ideal para establecer el sistema es de 5 m, y no ha de ser mucho menor), suele ser la mejor alternativa para el tratamiento de la mayoría de las aguas de mina (Younger *et al.*, 2002).

El diseño de los sistemas tipo RAPs sigue los mismos patrones que el ALD, es decir, dimensionar la capa del material generador de alcalinidad (caliza) para un tiempo de residencia de la solución en su interior de unas 14 horas. Mediante el empleo de estos sistemas, se han logrado reducciones de acidez de hasta $40 \text{ g/día}\cdot\text{m}^2$, siendo el rango habitual entre 25 y $30 \text{ g/día}\cdot\text{m}^2$ (Watzlaf *et al.*,



2004). Una vez conocido el volumen de sustrato, se recomienda que éste se distribuya de forma que su altura sea de al menos 0,5 m, dependiendo el cálculo del área disponible para el sistema. El volumen de caliza generalmente se sitúa dentro de un cuerpo de arcilla compactada, impidiendo así la infiltración en profundidad, y se dispone un sistema de drenaje (tubería perforada en el caso más común) en la parte inferior para la evacuación del efluente. Para la capa de compost se recomienda también un espesor mínimo de 0,5 m y al menos 1,5 m más entre la capa superior y la entrada, para que la lámina de solución almacenada actúe como fuerza motriz (presión hidrostática) para que solución siga circulando a través del sustrato en el caso en que éste se colmate parcialmente (inevitable en la mayoría de los casos). Para evitar la colmatación total del sustrato y el cese del funcionamiento del sistema, se emplea un método de limpieza denominado “flushing”, que consiste en introducir en la capa de caliza una gran cantidad de agua a presión por medio de unas tuberías dispuesta a tal efecto, de forma que el flujo vilento así provocado sea capaz de arrancar y evacuar los de hidróxidos precipitados sobre los fragmentos de roca. Es importante (el propio fundamento del sistema) el asegurarse de que la solución a tratar únicamente alcanzará la caliza tras atravesar la capa de compost, cuyas propiedades son las mismas que se han apuntado para los humedales de sustrato orgánico.

Las especies vegetales en esta tecnología no son necesarias, aunque sí opcionales. En la mayoría de los sistemas se trabaja con una lámina potente de solución, lo que evita el desarrollo de vegetación. Actualmente, para el tratamiento de aguas de mina extremadamente ácidas, se tiende a disponer varios sistemas tipo RAPs en serie, separados con balsas de sedimentación para la precipitación de hidróxidos de hierro.



4.2.4. Los sistemas semi-pasivos

Actualmente se están comenzando a desarrollar unas tecnologías cuya esencia las sitúa entre los sistemas pasivos propiamente dichos y los sistemas activos, que se denominan “sistemas semi-pasivos”. Su origen se encuentra en el hecho de que los sistemas pasivos poseen ciertas limitaciones que, en algunos casos, podrían ser superadas mediante la aplicación de fuentes energéticas no naturales o mediante la adición de pequeñas dosis de ciertos reactivos, quedando buena parte del proceso de descontaminación de la solución bajo la responsabilidad de un sistema pasivo de alguno de los tipos anteriores.

A continuación, se describen brevemente los tipos de sistemas semi-pasivos utilizados (principalmente para el tratamiento de aguas de mina):

Dosificadores de alcalinidad semi-pasivos (*Sistema “SPAD”, Semi Passive Alkalinity Doser*)

Consiste en un simple tanque que contiene algún compuesto generador de alcalinidad, generalmente pellets de caliza, aunque también se usan los siguientes: carbonato sódico en forma de briquetas, hidróxido de sodio líquido, cal viva (CaO) y cal apagada (Ca(OH)₂). Lleva incorporado un mecanismo hidráulico simple que regula la dosificación, de forma que la cantidad de reactivo que libera es proporcional al caudal de solución influente. El objetivo de estos sistemas es la eliminación de Fe y Al en forma de hidróxidos en una celda de decantación o un humedal aerobio situados a su salida. La vida útil de estos sistemas se estima entre 5 y 10 años, siendo la frecuencia media de reposición del reactivo unos 6 meses (Watzlaf *et al.*, 2004).



Sistemas tipo “RAPs” con recirculación (*ReRAPs*, *Recirculating RAPs*)

Se fundamenta en que la solución, una vez tratada en un sistema RAPs adquiere características alcalinas. Una parte de este efluente se recircula al sistema, bombeándolo (lo que implica el uso de energía eléctrica) a una celda donde se mezcla con el nuevo influente de forma que la mezcla sea lo que realmente entra en el sistema RAPs. Con la mezcla se consigue una subida en el pH que provoca la precipitación del Al fuera del RAPs, alargando así la vida útil de éste.

Aireadores

En algunos casos, es conveniente introducir oxígeno en la solución a tratar, siendo habitual el empleo de hidro-aireadores (agitadores de la solución). Puntualmente, pueden aprovechar la energía eólica natural para este fin, aunque en la mayoría de las aplicaciones son de propulsión mecánica.

4.2.5. Selección del sistema

En la sección anterior se han descrito los diferentes tipos de tecnologías pasivas individualmente, sin mencionar las posibles combinaciones entre ellas. En la práctica, cada una de las tecnologías detalladas es básicamente una “unidad de tratamiento” que generalmente es usada en combinación con alguna (s) otra(s) de forma que el tratamiento conjunto sea efectivo para depurar eficazmente una solución dada.

Un tratamiento pasivo convencional generalmente consiste en la unión en serie de varios de los sistemas descritos en las secciones 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3. Es fundamental para el buen diseño de un sistema pasivo construido, tener en cuenta los siguientes puntos (Watzlaf *et al.*, 2004):



- Decidir qué unidades se incorporarán al sistema y en qué orden, así como el conocimiento de las limitaciones de funcionamiento de cada una de ellas. La selección de las unidades se realizará en función de la calidad y características de la solución a tratar así como las del efluente deseado.
- Mantener las expectativas en rangos razonables.
- Utilizar criterios de dimensionamiento conservadores.

4.3. HUMEDALES CONSTRUIDOS

A continuación se describen en más detalle los factores a tener en cuenta en cuanto al diseño y las características propias de los métodos pasivos tipo “humedal”, ya que son los sistemas que se han ensayado en la parte experimental del presente trabajo (capítulo 7) y en base a los cuales se establecerán las conclusiones derivadas del mismo.

4.3.1. Introducción

El uso de humedales naturales para tratar aguas contaminadas es de aplicación muy restrictiva, ya que la hidrología y la carga química a los humedales naturales debe ser mantenida dentro de unos límites ambientales, generalmente estrechos, para evitar el deterioro de estos sistemas. En contraste, los humedales construidos pueden ser manipulados extensamente y pueden ser diseñados para admitir altas proporciones de cargas hidráulicas y químicas, así como optimizar la eficiencia por unidad de área.

Los humedales construidos están formados generalmente por una balsa de recogida de las aguas, canalizaciones para la conducción de las mismas y un sistema de celdas o balsas poco profundas. En la balsa de recogida se acumulan



las aguas a tratar y se regula el caudal que va a pasar a las celdas, procurando mantener un flujo constante de entrada a las mismas. Esta balsa sirve, además, para la precipitación por decantación de los sólidos en suspensión de mayor tamaño. El sistema de celdas constituye la parte fundamental del humedal, y es en éstas donde tendrán lugar los diversos y complejos procesos físico-químicos y biológicos, que mejoran la calidad de las aguas y que serán los responsables de la retención de contaminantes en las zonas aerobias y anaerobias del humedal. Los principales parámetros a tener en cuenta en el diseño de un humedal construido son:

- Tiempo de retención hidráulica.
- Geometría y área de las celdas, así como su distribución en el humedal.
- Profundidad de las celdas, y composición del sustrato.
- Especies de plantas y,
- Velocidad de infiltración y otros parámetros hidráulicos.

Los suelos de los humedales (tanto naturales como construidos) están dominados por condiciones anaerobias inducidas por la inundación y saturación del suelo, y se distinguen de los suelos de tierras secas (no humedales) por dos características interrelacionadas: la abundancia de agua y la acumulación de materia orgánica. El exceso de agua causa en los suelos muchos cambios físicos y químicos, y el régimen hidrológico del humedal puede variar desde casi una saturación continua (zanjas de infiltración) a inundaciones infrecuentes y de corta duración (sistemas ribereños). El resultado más significativo de la inundación del suelo es el aislamiento éste frente al oxígeno atmosférico, el cual es fundamental para los procesos químicos y biológicos que cambian el medio de aerobio y oxidante a anaerobio y reductor.



La vegetación juega un papel fundamental en la utilización de los humedales para el tratamiento de las aguas, debido a la transferencia de oxígeno a través de las raíces y rizomas de las plantas al fondo de las balsas de tratamiento (celdas del humedal) donde éstas viven y se desarrollan. La vegetación proporciona, además, un medio bajo la superficie del agua para el desarrollo de microorganismos que llevan a cabo un tratamiento biológico. Por otro lado, sirve para estabilizar el sustrato, suministrar a éste adicional materia orgánica, y mejorar la estética del humedal.

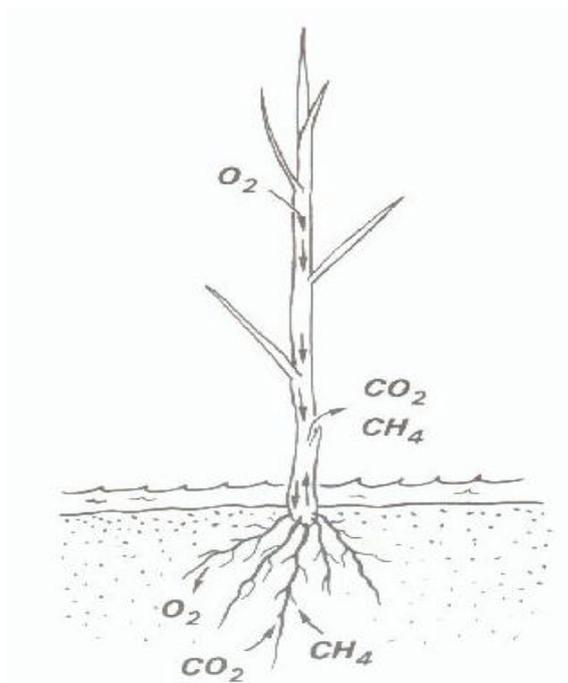


Fig 28. Difusión de los gases a través del sistema lagunar de las plantas de los humedales

4.3.2. Capacidad de eliminación de contaminantes

Para realizar estimaciones precisas de la capacidad de eliminación de contaminantes de un sistema de tratamiento se requiere que dicho sistema contenga concentraciones excesivas de contaminantes. Un sistema que sea



completamente efectivo puede suministrar una indicación de la eliminación de contaminantes que tiene lugar, pero no puede suministrar una estimación de las capacidades de los procesos de eliminación, puesto que la proporción de eliminación de contaminante puede estar limitada simplemente por la proporción de carga de contaminante. Solamente cuando el humedal está sobrecargado en un determinado metal, por ejemplo, pueden ser evaluadas las capacidades de eliminación de dicho metal en el humedal. Así, además de los niveles de entrada y salida del contaminante, es preciso tener en cuenta consideraciones hidráulicas, térmicas y termodinámicas (cinética del proceso de eliminación). Como se ha indicará con posterioridad (sección 4.4), se suele suponer una única reacción de primer orden para el cálculo de la tasa de eliminación:

$$C_t = C_i \cdot \exp(-k_T \cdot t)$$

donde C_i y C_t son las concentraciones del contaminante estudiado en el influente y en el efluente respectivamente, t el tiempo de tratamiento y k_T es la constante de la reacción de primer orden responsable de la eliminación (función de la temperatura).

Para conseguir un aumento de la capacidad de eliminación de contaminantes, la circulación de la solución a través el humedal debe ser lenta, lo que implica un mayor tiempo de residencia en su interior, y el flujo debe producirse no solamente en sentido horizontal, sino también vertical.

Las características del humedal harán que una vez puesto en funcionamiento se cree en él una zonación tanto horizontal como vertical. La zonación horizontal está relacionada con la mejora progresiva que experimenta la calidad del agua a medida que circula por el humedal. La zonación vertical se produce como consecuencia de la baja difusión del oxígeno en los medios acuosos. Así, las zonas inferiores del sustrato tendrán unas condiciones



anaerobias, mientras que en la superficie del sustrato existirá una capa donde se darán condiciones oxidantes, debido principalmente a la rápida velocidad con la que el oxígeno es transportado a través de la interfase atmósfera-agua, la escasa presencia de microorganismos consumidores de oxígeno y la producción de oxígeno fotosintético por parte de las potenciales algas que pueda haber presentes.

Las concentraciones de contaminantes decrecen a medida que la solución a tratar fluye a través del sistema, debido a que ciertos procesos químicos y biológicos (en ocasiones extremadamente complejos, como se ha apuntado) eliminan los contaminantes de la solución y también porque las concentraciones se diluyen por entrada de agua no contaminada. Para reconocer y cuantificar la eliminación de contaminantes por los procesos químicos y biológicos en los sistemas de tratamiento pasivo, es necesario eliminar los efectos de dilución. Mediante estudios detallados del balance hidrológico y químico, se pueden determinar dichos efectos, pero a veces no se tienen datos hidrológicos suficientes. En este caso, un método alternativo y comunmente aplicado para distinguir los efectos de dilución de aquellos debidos a procesos químicos y biológicos es mediante el uso de un ión cuya concentración se conserve (es decir, un ión “conservativo”). El ión elegido no debe participar en ninguna reacción química entre los puntos de muestreo inicial y final, por lo que se le exigen las siguientes características (Younger *et al.*, 2002):

- Debe estar presente en el agua a tratar en una concentración lo suficientemente elevada (a partir de 50 mg/l) de forma que su concentración pueda ser medida de una forma rigurosa.
- En las aguas diluyentes debe estar presente en concentraciones muy pequeñas (menos de 5 mg/l).



- Debe ser no reactivo en las condiciones de pH y Eh a las que generalmente operan los sistemas pasivos.

En aguas de mina, generalmente se usan los iones cloro, magnesio y sodio.

Por definición, la concentración de un ión de este tipo entre dos puntos de muestreo cambia solamente debido a una dilución o una evaporación. Así, los cambios en las concentraciones de iones contaminantes que proporcionalmente exceden a las de los iones que se conservan, pueden ser atribuidos a procesos químicos y biológicos en el humedal.

4.3.3 Los macrófitos en los humedales

Se denominan plantas acuáticas aquellos vegetales que se desarrollan en las aguas tanto dulces como marinas y que pueden vivir arraigadas en el fondo, siendo emergentes o totalmente sumergidas o bien flotando en parte de la superficie. Este término es equivalente al de “hidrófito”, definido como planta acuática con hojas y/o tallos sumergidos o flotantes. Las condiciones del medio acuático influyen notablemente en las características morfológicas, anatómicas y fisiológicas de las plantas que viven en estos lugares.

Existen varios tipos de plantas acuáticas dependiendo de si se encuentran enraizadas en el fondo o no y si sus órganos reproductores (flores) se encuentran bajo el nivel de las aguas o sobre él. Se establece la siguiente clasificación:

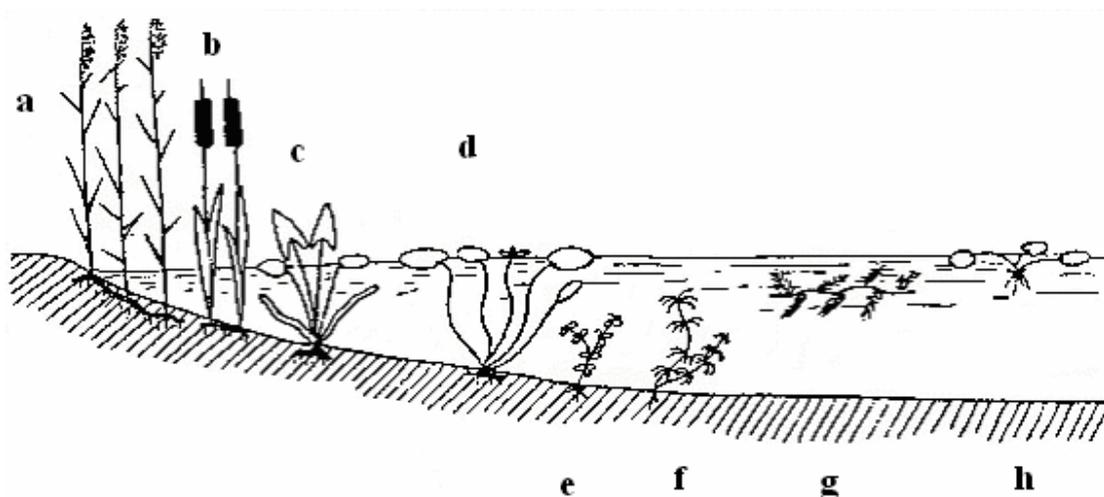


Fig. 29. Representación esquemática de las especies vegetales acuáticas que pueden desarrollarse en un sistema humedal.

- **a y h** Plantas anfibias (hidrófitos emergentes o helófitos). Se trata de plantas acuáticas adaptadas a vivir parcialmente en el aire y parcialmente en el agua. Son los grupos menos especializados de los hidrófitos. Constituyen las plantas dominantes en las riberas siendo las más frecuentes los “carrizos” (*Phragmites australis*), las “espadañas” o “eneas” (*Typha latifolia* y *Typha domingensis*), el “plantago de agua” (*Alisma plantago-aquatica*), los “esparganios” (*Sparganium sp. pls.*) el “lirio hediondo” (*Iris pseudacorus*), diversas ciperáceas (*Scirpus lacustris*, *Scirpus pungens*, etc.) y otras gramíneas. Sus raíces y rizomas, que están más o menos sumergidos presentan generalmente las mismas adaptaciones que los correspondientes a las plantas francamente acuáticas. Los helófitos aseguran la transición entre las plantas típicamente acuáticas y las terrestres. La mayoría de estos vegetales se encuentran ampliamente distribuidos, debido a que toleran amplios rangos de conductividad. Por el contrario, las especies sumergidas responden a diferentes gradientes de profundidad y salinidad. En la actualidad, en cuanto al tratamiento de aguas de mina, tres especies de este



grupo se han mostrado como resistentes y aptas para su disposición en humedales aerobios (Younger *et al.*, 2002): *Phragmites australis*, *Typha latifolia* y *Juncus effusus*.

- **c y d** Plantas acuáticas enraizadas con hojas flotantes. Es el caso de *Nymphaea* y de los “nenúfares” (*Nuphar luteum*), cuyas hojas, fijadas sobre un rizoma, son largamente pecioladas y presentan un limbo ancho flotando sobre la superficie del agua. Algunas especies presentan de forma simultánea hojas sumergidas y hojas flotantes.
- **e y f** Plantas acuáticas enraizadas y sumergidas. La totalidad de su aparato vegetativo, hojas incluidas, se encuentra bajo el agua. A este grupo de macrófitos sumergidos se les concedió mucha importancia porque sirven como indicadores de la calidad del agua, ya que los factores que influyen en su distribución son tanto físicos (profundidad) como químicos. Como en la mayoría de las lagunas la profundidad tiene poca importancia, la conductividad eléctrica es una buena medida para establecer la distribución de estos macrófitos (Crowder *et al.*, 1977). En general, en las lagunas y estanques, la mayoría de las plantas se localizan en los lugares en que es menor la conductividad eléctrica, de forma que las zonas húmedas que menor concentración de cloruros presentan, son las que tienden a poseer una mayor riqueza de especies sumergidas.
- **g**: Plantas acuáticas libres sumergidas. Son formas en “roseta” con tallos delicados pero bien desarrollados que carecen de raíces y flotan entre dos aguas.
- **h**: Plantas acuáticas libres flotando en superficie. Son vegetales no enraizados en el fondo y que flotan sobre la superficie del agua, como por



ejemplo las “lentejas de agua”, género *Lemna*. Su sistema vascular es reducido y carece de lignina (Díaz González, 1995).

Las plantas normalmente utilizadas en los humedales construidos pertenecen al grupo de los hidrófitos emergentes, que son plantas acuáticas adaptadas a vivir parcialmente en el aire y parcialmente en el agua, presentando tallos y hojas aéreas y un sistema extendido de rizomas y raíces que suele permanecer sumergido. De entre el amplio rango de plantas acuáticas que pueden ser utilizadas en estos casos, las más comunes son las siguientes: *Phragmites australis* (carrizo), *Scirpus lacustris* (junco de laguna) y las diferentes variedades de *Typha* (*latifolia*, *glauca* o *angustifolia*) (espadaña), que poseen, en general, buenas tolerancias específicas a determinados niveles y tipos de contaminantes. En los primeros humedales construidos se realizaron plantaciones de *Sphagnum*, en un intento de simular las condiciones naturales observadas. No obstante, y tras diferentes experiencias, ha prevalecido el uso de plantas emergentes, especialmente del género *Typha* (Fernández Rubio, 1995).

La vegetación del humedal será función del clima, hidrología y disponibilidad de nutrientes en las aguas a tratar, por lo que en un humedal construido estos factores influyen en la selección de las especies de plantas. En cualquier caso, es deseable una combinación de plantas flotantes, emergentes y sub-emergentes, especialmente aquellas con densas hojas y tallos sumergidos, o matas de raíces flotantes que aumentan la filtración y favorecen la presencia de microorganismos.



4.3.4. Consideraciones generales sobre la hidráulica en los humedales construidos

Bajo la superficie del terreno se diferencian dos zonas separadas por la superficie piezométrica, que es aquella en la que la presión atmosférica es igual a la hidrostática. Se denomina zona no saturada a la parte que se encuentra por encima del nivel piezométrico y se caracteriza porque sus poros están llenos de aire o agua/aire según las épocas. En esta zona la circulación del agua es fundamentalmente vertical, ya que está gobernada por la gravedad. Por debajo de la superficie piezométrica se encuentra la zona saturada. En ésta los poros están llenos de agua y la circulación es vertical si la permeabilidad es baja, u horizontal si el terreno funciona como acuífero.

Cualquier material por debajo de la superficie del terreno viene caracterizado por los siguientes parámetros:

- Porosidad, que indica el porcentaje de huecos en la roca, y
- Permeabilidad, que indica la facilidad con que una roca puede transportar agua. Posee dimensiones de velocidad.

Los poros de un material bajo el suelo están interconectados. La ecuación que rige el flujo en los medios porosos es la ley de Darcy:

$$Q = T \cdot i \cdot l \quad \text{ó} \quad Q = K \cdot A \cdot i$$

donde Q representa caudal (m^3/d); T, transmisividad (m^2/d); i, gradiente hidráulico ($\Delta h/\Delta l$); l, longitud (m); K, permeabilidad (m/d) y A, la sección atravesada por el flujo (m^2). Así, la expresión anterior describe el régimen de flujo en un medio poroso que es lo generalmente aceptado para el diseño de humedales (flujo subsuperficial) usando suelo y/o arena como medio del lecho.



La ley de Darcy no es estrictamente aplicable a los humedales, ya que en la parte superficial de los mismos el flujo puede considerarse como libre (en estas partes la ley de comportamiento sería, por ejemplo, la expresión de Manning para canales abiertos). Además, la expresión de Darcy asume condiciones de flujo laminar (el flujo turbulento puede darse con gravas muy gruesas cuando el diseño usa un gradiente hidráulico alto) y lleva implícito que el flujo en el sistema es constante y uniforme (en la realidad varía por la precipitación, evaporación e infiltración, así como por los cortocircuitos en el flujo que pueden llegar a presentarse por una desigual porosidad o mala construcción).

El balance hídrico sobre un humedal se resume mediante la siguiente expresión (Crites *et al.*, 1997):

$dV/dt = (\text{Caudal de entrada} + \text{Precipitación} + \text{Escorrentía}) - (\text{Caudal de salida} + \text{Evaporación} + \text{Evapotranspiración} + \text{Infiltración})$, donde V es el volumen de agua en el humedal y t, el tiempo. En general, al hablar de humedales construidos, se deben matizar los siguientes aspectos sobre la expresión anterior:

- En la mayoría de los textos, la evaporación está implícita en la evapotranspiración (Evapotranspiración = Evaporación + Transpiración).
- La escorrentía se puede despreciar, al ser de obligado cumplimiento la construcción de canales perimetrales para evitar la entrada de escorrentía al humedal.
- La infiltración también debe ser despreciable, ya que, como se ha comentado, la base de las celdas debe estar adecuadamente impermeabilizada.

Si se utiliza una grava de tamaño pequeño o medio, si el sistema está apropiadamente construido para minimizar los cortocircuitos y está diseñado para tener una mínima dependencia del gradiente hidráulico y si las pérdidas y



ganancias del sistema están adecuadamente reconocidas, la ley de Darcy puede dar una aproximación razonable a las condiciones hidráulicas en el humedal, con lo que el comportamiento del flujo a través del sustrato seguiría la siguiente ley:

$$Q = k_s \cdot A_c \cdot i$$

donde; Q : Caudal promedio a través del humedal (m^3/d , $[(Q_i+Q_e)/2]$) siendo Q_i y Q_e , los caudales medios de influente y efluente, respectivamente; k_s : Conductividad hidráulica de una unidad de área del humedal perpendicular a la dirección de flujo (m/d); A_c : Área de la sección transversal perpendicular al flujo (m^2) y i : Gradiente hidráulico o "pendiente" de la superficie del agua en el sistema.

Es realmente recomendable tomar un valor de la conductividad hidráulica efectiva afectado por un factor de seguridad, para un diseño conservador contra potenciales atascamientos, efectos de la viscosidad y otras contingencias que pueden llegar a ser desconocidas en el momento del diseño. Además, hay que tener en cuenta que la conductividad hidráulica (k_s) varía directamente con la viscosidad del agua, que a su vez es función de la temperatura de la misma. La ecuación anterior es válida cuando el flujo es laminar a lo largo de los espacios vacíos del medio, es decir, cuando el número de Reynolds (N_R) es menor de 10. Este parámetro es función de la velocidad de flujo (v), del tamaño de los espacios vacíos (D , diámetro de los espacios vacíos del medio) y de la viscosidad cinemática del agua (t) ($N_R=v \cdot D/t$). En muchas ocasiones, N_R será mucho menor de 1, en cuyo caso el flujo laminar impera y la ley de Darcy es válida. Si el flujo es turbulento, entonces la conductividad hidráulica efectiva será significativamente menor que la predicha por la ley de Darcy. Un mayor nivel de turbulencia en el flujo ocurre ocasionalmente en lechos que usan fragmentos de roca muy gruesos. En estos casos entonces, otras ecuaciones como la de Ergun, son más apropiadas.



4.3.5. Operación y mantenimiento

Los problemas de operación en los sistemas de tratamiento pasivo se pueden atribuir a un diseño inadecuado, expectativas no realistas, plagas, métodos de construcción inadecuados o problemas de índole natural. Si ha sido adecuadamente diseñado y construido, un sistema de tratamiento pasivo puede ser mantenido en condiciones óptimas de operación con un mínimo de atención y gasto. Se recomiendan inspecciones visuales y monitorización regular del sistema una vez que se encuentra en funcionamiento para poder identificar los potenciales problemas (sobre todo en las estructuras, en los dispositivos de entrada y salida de agua y en las áreas adjuntas) en un estado temprano de desarrollo. Uno de los momentos críticos es durante el primer llenado del sistema con la solución a tratar. La frecuencia de las inspecciones depende de la complejidad del sistema y de los riesgos asociados, aunque como valor genérico se puede estimar la inspección semanal.

Probablemente el problema más común de mantenimiento es la estabilidad de los diques y aliviaderos, así como los derivados de la erosión, las colmataciones de los sustratos, el vandalismo y las filtraciones al sustrato profundo de soluciones contaminadas (PIRAMID Consortium, 2003). Los mosquitos pueden plantear problemas donde el agua de mina es alcalina. En algunos casos se han introducido plantas insectívoras o peces como *Gambusia affinis* en las aguas del humedal para reducir los mosquitos. Otros insectos pueden devastar humedales a base de monocultivos, por su apetito por las *Typhas*, por ello es aconsejable utilizar diferentes tipos de plantas para minimizar tales problemas.

En cualquier caso, debido a que los sistemas pasivos son tecnologías actualmente emergentes, no se tiene demasiado conocimiento de su comportamiento en cuanto a mantenimiento a largo plazo, aunque parece que las



labores de mantenimiento más delicadas y costosas serán la retirada de lodos y los cambios de sustrato.

4.3.6. Costes

Una de las principales ventajas de los humedales son sus reducidos costes de diseño, construcción y operación. Según Wieder *et al.* (1990), los costes de construcción de los humedales realizados en Estados Unidos en la década de los 80, variaron entre 3 y 32 \$ (dólares americanos de la época)/m². Estudios más detallados y más recientes (Ziemkiewicz *et al.*, 2001) sugieren como valores aproximados los siguientes: 2,3 \$ (americanos)/m³ de excavación, 70 \$/tonelada de caliza, 260 \$/tonelada de ceniza sódica y 19 \$/m³ de materia orgánica. Mientras los componentes humanos y de equipo son los más costosos, las fases de operación y mantenimiento son mucho más económicas que las correspondientes a los métodos de tratamiento químico convencional. Ziemkiewicz *et al.* (2001), estiman un coste de 430 \$/tonelada de NaOH, reactivo químico más común para eliminar la acidez mediante tratamientos activos. Es cierto que en algún momento todo humedal alcanza su máxima capacidad de tratamiento, con lo que se hace necesaria la retirada y sustitución del sustrato saturado en metales y otros contaminantes. Sin embargo, el material que debe ser retirado en este caso tiene un volumen muy inferior al de los lodos que se habrían generado con tratamiento activo convencional. Además, el sustrato puede ser aprovechado para el reciclado de metales (Clarke, 1995). La frecuencia y dificultad en la gestión de los residuos producidos durante un tratamiento incide notablemente sobre sus costes.

En lo que se refiere al mantenimiento, los bajos costes operacionales de los humedales se suelen señalar como su principal atractivo. Es necesaria una pequeña labor periódica de mantenimiento y monitorización. El mantenimiento



consiste principalmente en vigilar que no existan desbordamientos y se mantenga la estabilidad de los taludes, diques, canales, etc. También es necesaria una limpieza frecuente de precipitados que puedan bloquear las tuberías, así como un cierto cuidado de la vegetación. Obviamente, el coste de la realización de estas labores es muy reducido si se compara con el asociado a otros tipos de tratamiento.

Estos reducidos costes hacen de este tipo de sistemas una alternativa muy interesante para el tratamiento de aguas de mina, especialmente cuando las compañías mineras ya no están en activo, tras la clausura de las labores (Ordóñez, 1999).

4.4. EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO

Para realizar evaluaciones correctas del funcionamiento de un humedal, se debe utilizar una medida que permita comparar la eliminación de contaminantes entre sistemas que varían en tamaño y la composición química y la proporción de flujo de agua de mina que recibe. En el pasado, la eficiencia de concentración (CE%) ha sido una medida común para evaluar este funcionamiento. Utilizando la concentración de un contaminante genérico, "X" como un ejemplo, el cálculo es:

$$CE\% = (X_{in} - X_{ef}) \cdot 100 / X_{in}$$

donde los subíndices "in" y "ef" representan respectivamente al influente y al efluente. No se trata de una medida de la eficacia de un humedal demasiado adecuada, dado que el resultado sería el mismo para un sistema que baja la concentración del contaminante desde 300 a 100 mg/l que otro que baje la concentración desde 3 a 1 mg/l, y no se tiene en cuenta ni la proporción de flujo de drenaje ni el tamaño del sistema de tratamiento.



Como un primer paso en la modelización matemática del comportamiento de los sistemas pasivos en la eliminación de contaminantes, Tartius *et al.* (1999) proponen la siguiente expresión, que implica considerar como una única reacción de eliminación (la que en cada caso particular se considere como predominante) de primer orden:

$$A = Q_d \cdot (\ln C_i - \ln C_t) / K_1 \text{ donde :}$$

A: superficie requerida al sistema (m²).

Q_d: Caudal medio que fluye al sistema (m³/día).

C_i: Concentración media del contaminante relevante, a la entrada (mg/l).

C_t: Concentración media del contaminante relevante, a la salida (mg/l).

K₁: Constante de primer orden de la reacción química considerada como predominante.

La expresión anterior ha sido criticada (Kadlec, 2000) por no contemplar las variaciones de concentración en el influente, aún en el supuesto de que fuese posible suponer que la reacción clave de eliminación es de primer orden. Un método más apropiado para medir el funcionamiento de un sistema de tratamiento calcula la eliminación de contaminante desde una perspectiva de carga de contaminante (masa/tiempo), parámetro éste que combina la concentración con el tiempo. La carga diaria de contaminante recibido por un humedal se calcula mediante el producto de la concentración y la proporción de flujo. Para el contaminante denominado como "X", el cálculo es:

$$X \text{ (g/d)}_{in} = 1,44 \times \text{flujo (l/min)} \times X \text{ (mg/l)}_{in}$$

$$X \text{ (g/d /m}^2\text{)}_{in} = X \text{ (g/d)}_{in} / SA$$

donde SA es el área del humedal (m²).



La masa diaria de “X” eliminado por el humedal entre dos estaciones de muestreo, $X \text{ (g/d)}_{\text{rem}}$, se calcula comparando la carga contaminante en los dos puntos:

$$X \text{ (g/d)}_{\text{rem}} = X \text{ (g/d)}_{\text{in}} - X \text{ (g/d)}_{\text{ef}}$$

Para un área determinada la proporción de “X” eliminado diariamente se calcula dividiendo la carga de contaminante eliminado por el área total del sistema de tratamiento entre dos puntos de muestreo, teniendo así incorporados todos los factores relevantes:

$$X \text{ (g/m}^2\text{/d)}_{\text{rem}} = X \text{ (g/d)}_{\text{rem}} / SA$$

Este último parámetro, conocido en la literatura específica como “eliminación de contaminante por unidad de área” y generalmente representado por R_A (*area-adjusted contaminant removal*) una vez que se conoce y se valida (mediante el estudio de varios sistemas análogos) puede ser útil para calcular el área de tratamiento necesaria para lograr un descenso dado en la carga contaminante, a través de la siguiente expresión, sugerida por Hedin (1994) (similar a la de Tartius et al):

$$A = Q_d \cdot (C_i - C_t) / R_A$$

donde todos los términos tienen los significados citados con anterioridad.



4.5 EJEMPLOS

A continuación se muestran, a modo de ejemplo, algunos humedales construidos que operan en diferentes partes del mundo para el tratamiento de aguas de mina.



Fig. 30.a



Fig. 30.b



Fig. 30.c



Fig. 30.d

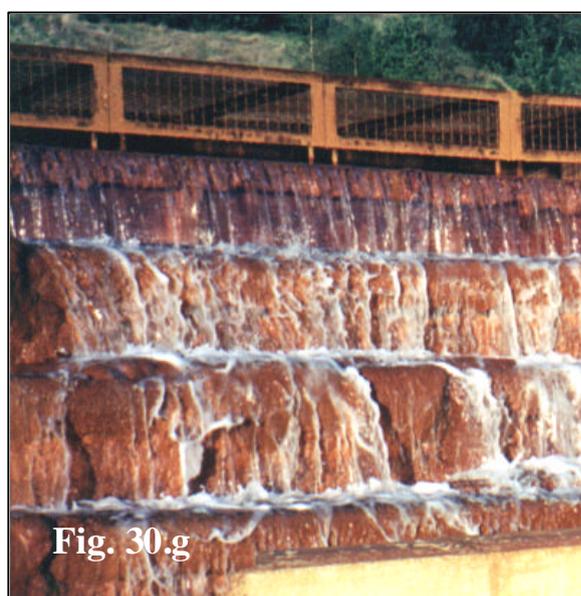
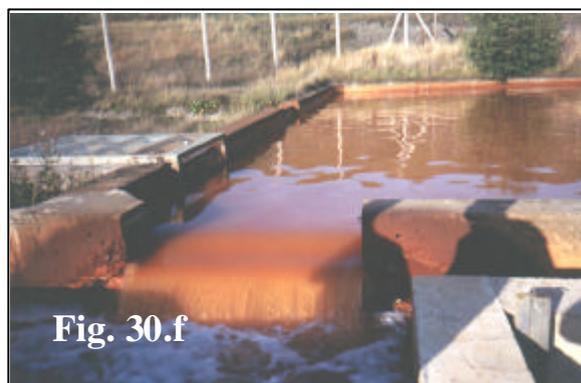


Fig 30. Distintos tipos de sistemas pasivos:

- 30.a) Humedal aerobio (Jennings site, Butler County, Pennsylvania, USA)*
- 30.b) Humedal anaerobio (Mastellar, Garret County, Maryland, USA)*
- 30.c) Sistema tipo RAPs (Jennings site, Butler County, Pennsylvania, USA)*
- 30.d) Construcción de una barrera permeable reactiva (Aznalcollar, Sevilla)*
- 30.e) Construcción de un sistema tipo ALD (Mina Fe, Salamanca)*
- 30.f) Descarga de agua ferruginosa de una celda de sedimentación (Wooley, Yorkshire, Inglaterra)*
- 30.g) Cascada de aireación (Wooley, Yorkshire, Inglaterra)*





5. APLICACIÓN DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO PASIVOS A COMPUESTOS CIANURADOS

5.1. INTRODUCCIÓN

La idea de la aplicación de los sistemas pasivos al tratamiento de efluentes residuales de procesos de cianuración nace de la exitosa aplicación durante las últimas décadas de este tipo de tratamientos a drenajes ácidos de mina, como se ha visto en el capítulo anterior. Las soluciones que se consideran, además de complejos tóxicos que incorporan en su estructura el ión cianuro, también contienen otras sustancias nocivas en concentraciones superiores a los límites de descarga (metales pesados, sulfatos, amonio,...). A continuación, se ofrece un planteamiento general a cerca de la aptitud y efectividad que, a priori, se les puede suponer a los sistemas pasivos para este tipo de efluentes

A pesar de que estos sistemas son capaces de mejorar de forma notable la calidad del agua, su eficacia durante largos periodos de tiempo es limitada, ya que el sustrato va perdiendo capacidad de adsorción y su tolerancia a valores extremos de pH se va reduciendo paulatinamente. Además, no resultan efectivos contra grandes cargas contaminantes y su rendimiento es altamente dependiente de las condiciones climáticas (muy limitado en climas fríos).

Su eficiencia en la eliminación de metales pesados varía entre el 40 y el 100% (Smith y Mudder, 1991), dependiendo de las concentraciones de los mismos, de sus características específicas y de los caudales de influente aplicados al sistema. Generalmente, la calidad del efluente nunca es la misma que la alcanzada mediante tratamientos de tipo activo. El problema se agrava cuando además se considera su aplicación a soluciones residuales de procesos de cianuración, ya que el contaminante no se encuentra en la forma más fácilmente



tratable. En la actualidad, no existe información detallada sobre el comportamiento de los sistemas pasivos con estos contaminantes, a excepción de lo que a continuación se cita (ver 5.2.1).

Un primer problema surge del hecho de que la fluctuación en la carga contaminante es muy grande, lo que exige una modificación continua del flujo entrante: a modo de ejemplo, las analíticas de un mes de una planta de cianuración convencional muestran un contenido mínimo en cianuro WAD (ver capítulo 2) de 3,6 mg/l y un contenido máximo de 631 mg/l.

En lo que se refiere al tratamiento de residuos de procesos de cianuración, los siguientes aspectos deben tenerse en cuenta, como norma general: (i) los recorridos cortos deben evitarse, implicando el diseño de un humedal una serie de celdas poco profundas (o una única celda de gran longitud, poca profundidad y recorrido serpenteante); (ii) los periodos de retención adecuados varían entre 5 y 10 días, aunque pueden estar entre 1 y 75, según las características particulares de cada solución (Marsden y House, 1993; Smith y Mudder, 1991); (iii) el lugar seleccionado para la ubicación física del humedal debe ser una depresión natural o una excavación; (iv) se prefieren los gradientes bajos (1/15 ó 1/20) para crear un flujo lento a través del sistema; (v) los sustratos deben ser ricos en materia orgánica para lograr buenas eficiencias de intercambio iónico (se suelen utilizar abonos naturales como el estiércol o compost vegetal, heno, madera y carbón); (vi) un postratamiento adecuado se consigue a través de la implementación de una cascada de aireación. En la figura 31 se puede ver el esquema de sistema pasivo propuesto por Smith y Mudder (1991).

Además, la selección de las especies vegetales es muy importante, en tanto en cuanto deben ser fácilmente transplantables y ser adaptables a las nuevas condiciones climáticas.

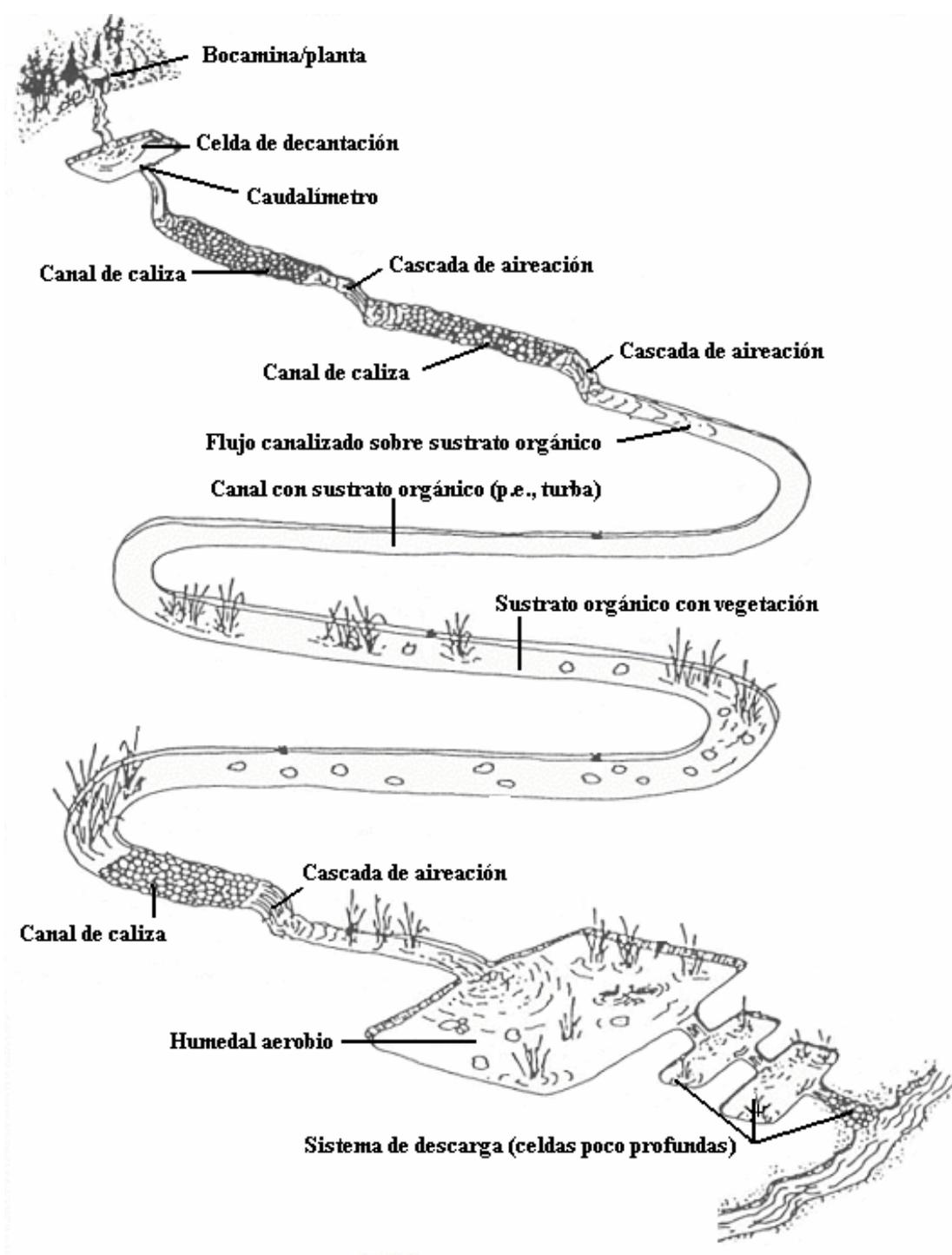


Fig. 31. Esquema propuesto por Smith y Mudder (1991) para un tratamiento de residuos de cianuración mediante sistema pasivo.



5.2. ANTECEDENTES

A continuación se repasan los casos documentados donde se han aplicado sistemas de tratamiento pasivo y/o semi-pasivo (u otras variantes de características similares) a efluentes cianurados.

5.2.1. Star Lake y Jolu, Canadá

Como antecedentes de la aplicación de tratamientos pasivos aplicados para la detoxificación de compuestos cianurados, únicamente se conoce en la literatura específica el caso de las minas “Star Lake” y “Jolu”, en el norte de Canadá (distrito minero de Saskatchewan). En el informe relativo a la eficiencia del tratamiento, remitido al organismo de control (Northwest Territories, Sobolewski, 1990) se demuestra la gran eficacia del sistema, que alcanza un nivel de eliminación de cianuro total superior al 95%. A partir de unas soluciones con unos contenidos iniciales en cianuro total entre 100 y 200 mg/l, en un tratamiento en humedal natural, con dos fases de tratamiento, se alcanzaron concentraciones de cianuro total en el efluente de 0,01 mg/l. En las conclusiones del mencionado documento, el diseñador del sistema, Dr. Sobolewski sugiere el siguiente criterio de dimensionamiento para un humedal, cuando la carga contaminante se refiere al ión cianuro y sus complejos: *“para alcanzar en el efluente una concentración en cianuro total por debajo de 2 mg/l, la carga contaminante de este parámetro en el influente no debe sobrepasar el valor de 1 g/ m²· día”*.

El sistema diseñado empleaba suelo natural autóctono (2 Ha) y riego por aspersión de la solución contaminada, de forma que se promocionaba en gran medida la volatilización del cianuro libre en forma molecular.



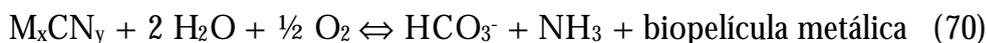
5.2.2. Homestake, Dakota (USA)

Realmente, el proceso desarrollado por el Dr. Mudder (Smith y Mudder, 1991) para la detoxificación biológica de residuos de cianuración en el distrito minero de Homestake, no es un proceso pasivo en sentido estricto, si se acepta como tal el definido por el consorcio del proyecto PIRAMID (ver capítulo anterior) ya que, aunque utiliza únicamente fuentes naturales de destrucción del contaminante, el proceso necesita fuentes energéticas no naturales para llevarse a cabo.

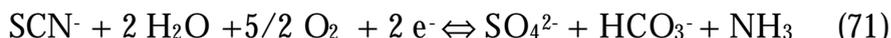
En Homestake, la solución estéril se canaliza a través de grandes contenedores donde se favorecen las condiciones ambientales para el desarrollo de las reacciones de detoxificación, que son mediadas por bacterias. Las bacterias utilizan el oxígeno del aire para descomponer los compuestos de cianuro en nitratos, bicarbonatos y sulfatos. Este proceso “microbiano” es capaz de oxidar los complejos de cianuro metálico, los iones metálicos de las especies de cianuro WAD y los subproductos intermedios de la oxidación del cianuro.

Las ventajas del proceso de tratamiento biológico son su diseño simple y el buen control del proceso operativo (hándicap de los procesos pasivos propiamente dichos), los bajos costes de las sustancias químicas y la capacidad para tratar todas las formas del cianuro y sus subproductos. Las posibles limitaciones de los sistemas de tratamiento biológico son su reducido rendimiento con temperaturas frías y con concentraciones muy altas de cianuro.

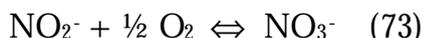
El proceso en sí (ver figura 32) consiste en dos etapas de oxidación bacteriológica para una asimilación eficaz del contaminante del influente. La primera etapa consiste en la oxidación del ión cianuro y de los tiocianatos, con una consiguiente adsorción y/o precipitación de los cationes metálicos liberados en una biopelícula, según las siguientes reacciones:



donde M = Fe, Cu, Ni, Zn



El segundo paso es más simple. Al ser los productos de la primera etapa compuestos todavía tóxicos, se nitrifican, según se describe en los siguientes procesos:



En principio, se creyó que la comunidad bacteriana (varias especies del género *Pseudomonas*) era la responsable de la nitrificación, que tras un tiempo se demostró incompleta por esta vía. Para favorecerla, se dotó a los tanques de paletas agitadoras, se añadieron cenizas ricas en cal para aumentar la alcalinidad del sistema y se proporcionó un nutriente a los microorganismos del que hasta entonces el sistema era deficitario: el fósforo (en forma de ácido fosfórico, ver 5.2.4).

A pesar de tener unos costes de mantenimiento muy inferiores a cualquiera de los métodos de detoxificación detallados en el capítulo 3, se entiende que el proceso no puede ser considerado como un tratamiento pasivo estándar: los costes de instalación ascendieron a 10.000.000 de dólares americanos en 1990 (Smith and Mudder, 1991).

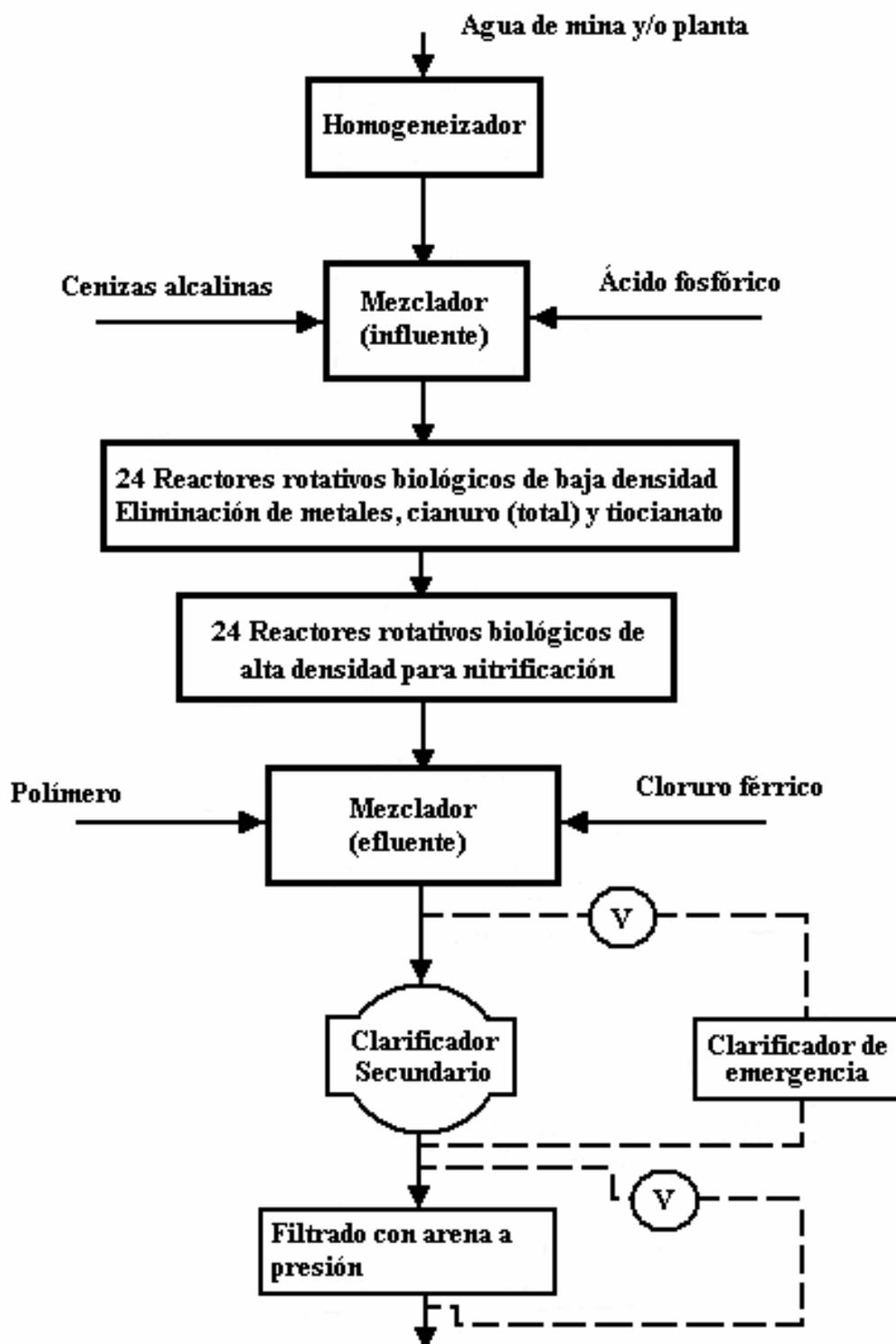


Fig. 32. Diagrama de flujo que representa el proceso de detoxificación biológica empleado en la mina Homestake en Dakota, USA (según Mudder et al., 1998)



5.2.3. Nickel Plate (Dakota, USA)

Al cierre de la mina Nickel Plate (1996), también en el distrito minero de Homestake (Dakota, USA) las soluciones que quedaron en la balsa de estériles de la planta de tratamiento contenían 1,4 mg/l de tiocianato, lo que obligaba a un proceso de detoxificación de la solución antes de su descarga. Aunque inicialmente la compañía investigó métodos de tratamiento de base química, se decidió ensayar un proceso de oxidación bacteriológica, para lo que se contrató a la empresa consultora “Microbial Technologies”.

El proceso consiste en una oxidación bacteriológica del tiocianato, para producir ión amonio y/o amoníaco en un primer paso, y después convertir estos productos a nitrato en un circuito aerobio. Por último, el nitrato es convertido a nitrógeno por medio de bacterias desnitrificadoras en condiciones anaerobias (ver figura 95). La operación fue exitosa, alcanzándose un buen porcentaje de eliminación del tiocianato, además de ser estable a grandes variaciones en las concentraciones del contaminante en el influente. Se constató, además, una eliminación importante de complejos cianurados metálicos en el circuito aerobio.

En cualquier caso, y al igual que ocurría en el caso anterior, el método empleado no sería catalogado como tratamiento pasivo, según la definición del proyecto PIRAMID.

5.2.4. Colomac site (Yellowknife, Canadá)

Debido al descenso del precio del oro en el mercado, las operaciones extractivas en la mina Colomac (distrito de Yellowknife) cesaron en el mes de Diciembre de 1997. Los estériles del proceso convencional de cianuración se encontraban dispuestos en dos grandes balsas (denominadas “Spruce Lake” y “Tailings Lake”). En términos generales, el contenido medio de la solución residual en ellas



almacenada contenía, en ese momento, 12 mg/l de cianuro total y 228 mg/l de tiocianato.

Para la eliminación de los citados contaminantes, se estudió la posibilidad de emplear ciertas especies de algas que parecían ser las responsables de reacciones en las que las distintas formas del cianuro y tiocianato eran convertidas en amoníaco, el cual era asimilado directamente por las algas como fuente de nitrógeno para su crecimiento.

Los ensayos de laboratorio realizados a tal efecto pusieron de manifiesto que la actividad biológica desarrollada era muy dependiente de la disponibilidad de nutrientes para el crecimiento de las bacterias y algas. Debido a que la solución a tratar era muy deficiente en fósforo, se ensayó el efecto que provocaba la adición de este elemento en la tasa de eliminación de cianuro: así, se probó que la adición a la solución de concentraciones de fósforo entre 0,6 y 7,3 mg/l (fósforo total) estimulaba el crecimiento de algas de forma que el tiocianato era eliminado desde concentraciones de más de 100 mg/l a menos de 0,5 mg/l en un periodo de 30 días (Chapman et al, 2003).

Así, se decidió proceder a gran escala con el método para alcanzar concentraciones residuales de <1mg/l de tiocianato, mediante la adición de 1 mg/l de fósforo a las soluciones (de forma que se evitaba el problema de que permaneciesen concentraciones residuales de fósforo en la solución tratada). El reactivo utilizado como fuente de fósforo fue un barato fertilizante de suelos denominado MAP (**M**ono-**A**mmonium **P**hosphate, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), que libera 1 g de fósforo por cada 3,7 g de producto. Así, en febrero de 2002, se distribuyeron 36 toneladas de MAP sobre la superficie, en aquel momento helada, de las balsas (12 toneladas en la "Tailings Lake" -3,12 Mm³ de solución- y 24 toneladas sobre la "Spruce Lake" -6,44 Mm³). Debido a que el reactivo no es muy soluble, la



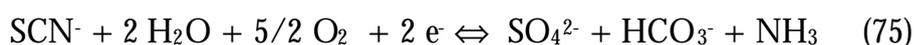
adición se realizó poco antes del deshielo de las soluciones, para asegurar un buen contacto entre ambas fases.

En abril de 2002, debido a los procesos de degradación natural, en las balsas el contenido en cianuro total era de 0,45 mg/l: en seis meses se redujo hasta 0,06 mg/l. Las concentraciones de tiocianato se redujeron en el mismo periodo de 110 mg/l a menos de 1 mg/l, aumentando los niveles de amoníaco, que resultaba ser el producto de su descomposición. A pesar de estar muy por debajo de 1 mg/l, los niveles de metales en la solución también descendieron en dicho periodo de forma notable (entre un 66% para la plata y un 20% para el molibdeno, Chapman *et al*, 2003). Se propusieron los siguientes mecanismos de eliminación:

- Oxidación biológica de cianuro y sus complejos:



- Oxidación biológica del tiocianato (igual que en el caso de Homestake):



Apenas se detectó en solución la presencia de nitratos y nitritos, lo que indica que el amoníaco es directamente metabolizado por las algas, al menos en concentraciones notables (Chapman *et al.*, 2003).

5.2.5. Bullfrog mine (Desierto de Amargosa, Nevada, EEUU)

La mina Bullfrog, situada en el estado de Nevada (EEUU) fue explotada por la compañía Barrick entre 1989 y 1999, llevándose a cabo el desmantelamiento de toda la infraestructura minera durante el año siguiente. La mina contaba con una única balsa de estériles, donde se encontraban almacenados, en el momento del



cierre, casi 3 Mm³ de soluciones residuales del proceso metalúrgico (Kump, 2004).

Los filtrados de la gran balsa (en realidad era un sistema de cuatro balsas) eran recogidos en una celda situada a cota inferior y evaporados (pasiva o forzadamente, en función de su volumen y de la temperatura ambiente), proceso que se veía favorecido por las altas temperaturas de la zona (16°C, con más de tres meses con una media de 32°C). Durante la época de operación, la evaporación natural variaba entre 1,4 l/m²·día y 10,3 l/m²·día.

Se diseñó una red de bombeo (bombas de baja potencia, hasta 58 CV, Kump, 2004) hacia las celdas de recogida de filtrados, donde se situaba el sistema de evaporación forzada. Desde el cierre de la mina hasta el año 2003 se logró evaporar la mitad del residuo almacenado (1,5 Mm³), aproximadamente a partes iguales con evaporación pasiva y forzada. La descripción del sistema de evaporación forzada, su coste y su mantenimiento no se encuentran publicados.



Fig. 33. Humedal natural donde se vierten aguas cianuradas (mina Cannon, Wenatchee, Washington, USA); ver tabla 5.



5.3. PRINCIPALES PROCESOS DE ATENUACIÓN Y MITIGACIÓN

Atenuación de las concentraciones de cianuro en el ambiente

Como se ha visto anteriormente (capítulo 2), una vez que se ha recuperado el oro, la solución residual queda desprovista de oro pero sigue conteniendo cianuro. El proceso que disminuye la concentración de cianuro en solución, ya sea en el ambiente natural o en instalaciones creadas a tal fin, se denomina “atenuación” en el primer caso y “detoxificación” en el segundo. En los sistemas de tratamiento pasivo, se deben promocionar las condiciones que favorezcan los procesos naturales de eliminación del contaminante, el compuesto cianurado. A continuación se repasan brevemente los procesos deseables:

Degradación natural

El principal mecanismo de degradación natural es la volatilización del ácido cianhídrico con posteriores transformaciones atmosféricas a sustancias químicas menos tóxicas. Simovic *et al.* (1984) sugieren un modelo de primer orden para este proceso, en el que la velocidad de volatilización (expresada como la variación de concentración de ácido cianhídrico con el tiempo) viene dada por:

$$\frac{d[HCN]}{dt} = -K \cdot [HCN]$$

donde K es un parámetro que se puede hallar como el producto de dos factores: $K = \left(\frac{A}{V}\right) \cdot K_v$. En este caso, A es la superficie expuesta, V el volumen de solución y K_v la constante de volatilización (en la práctica, el factor A/V se suele simplificar como 1/Z, donde Z es la lámina de solución en la balsa). Además, el mismo autor detalla que K_v es función principalmente de la temperatura, de la



velocidad del viento y de la turbulencia de la solución, con lo que la constante de proporcionalidad K puede variar con los factores citados y con la geometría de la balsa de almacenamiento, pero no depende de la composición química de la solución. En cualquier caso, sí es evidente que la velocidad (o tasa) de volatilización sí depende de la composición química de la solución, ya que la presencia y/o ausencia de ciertos cationes metálicos puede definir de una manera importante la cantidad de cianuro libre que haya en solución. Así, el pH definirá la cantidad de cianuro libre que está en forma de ácido cianhídrico (fig. 1), que será el dato que se introduce para el cálculo en la ecuación diferencial anterior. Cuanto mayor sea la presencia de cationes metálicos en solución, mayor proporción del cianuro libre se encontrará complejoado, se formará menos ácido cianhídrico y la volatilización de este compuesto será menos efectiva.

En la siguiente figura quedan representadas esquemáticamente las posibles rutas de volatilización del ácido cianhídrico:

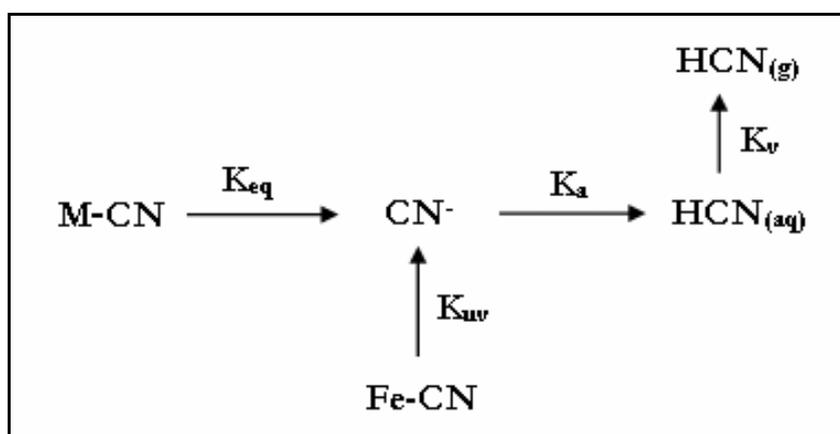


Fig. 34. Vías de formación y volatilización del ácido cianhídrico

K_{eq} = Constante de equilibrio de la formación del cianuro metálico.

K_a = Constante de equilibrio de la formación del ácido cianhídrico.

K_{uv} = Constante de la disociación fotolítica del cianuro de hierro.

K_v = Constante de volatilización del ácido cianhídrico.



Como se ha visto en el capítulo 1, el hierro forma dos compuestos estables con el ión cianuro, siendo el complejo férrico el predominante en ambientes superficiales, como las balsas de estériles (Broderius y Smith, 1980). Ocurre, además, que tanto el ferricianuro como el ferrocianuro son activos fotolíticamente, descomponiéndose en presencia de radiación ultravioleta de longitud de onda entre 300 y 500 nm (Broderius y Smith, 1980, ver figura 34). Botz y Mudder (2000) también sugieren una expresión de primer orden para este proceso, que depende fuertemente de la intensidad de la radiación (y, por consiguiente, de las condiciones climáticas):

$$\frac{d[Fe - CN]}{dt} = -K_{uv} \cdot [Fe - CN]$$

donde K_{uv} es la constante de degradación fotolítica.

Otros factores como la oxidación biológica o la precipitación de compuestos estables también contribuyen a la degradación del cianuro (ver capítulo 1). Las especies de cianuro pueden ser adsorbidas sobre las superficies de los minerales o del desecho de carbono orgánico en los suelos, en un recubrimiento de arcilla o a lo largo de una vía de agua subterránea. En los suelos, las bacterias asimilan el cianuro mediante diversas reacciones aerobias y anaerobias. En algunos casos, la combinación de estos procesos de degradación natural es suficiente para satisfacer los requisitos que reglamentan la descarga de soluciones que contienen cianuro.

Las velocidades reales de degradación deben determinarse mediante ensayos basados en la especificidad del emplazamiento y empleando condiciones que imiten, tanto como sea posible, los tipos de soluciones y los procesos naturales que probablemente ocurran en ese lugar



Mina	Cianuro total en el influente (mg/l)	Cianuro total en el efluente (mg/l)
Lupin, NWT (Canadá)	184	0,17
Holt McDermott (Ontario, Canadá)	74.8	0,02
Cannon (Washington, EE.UU.)	284	0,05
Ridgeway, Carolina del Sur, EE.UU.	480	0,09
Golden Cross (Nueva Zelanda)	6,8 (CN _{wad})	0,33 (CN _{wad})

Tabla 5. Degradación natural del cianuro en balsas de estériles (Mudder, 1999)

La tabla 5 cuantifica la eficacia de los procesos de degradación natural en diversas minas de oro en todo el mundo. Los valores de la tabla demuestran que estos procesos poseen un importante potencial degradador en cuanto a la eliminación de compuestos cianurados.

La **precipitación de cianuros estables** se puede obtener de forma natural o mediante el agregado deliberado de complejantes tales como el hierro. Esto reduce la concentración de cianuro libre y también es eficaz para controlar los elevados niveles de otros metales que pueden estar presentes. Los cianuros de hierro pueden reaccionar con otras sustancias químicas en solución y producir precipitados sólidos, que pueden contener una docena de sales insolubles de cianuro, eliminando de esta manera el cianuro de la solución. Parte del cianuro de las soluciones de los procesos reaccionará con otros componentes químicos que se encuentren dentro del sistema y formarán compuestos mucho menos tóxicos tales como los ya citados: amoníaco, e nitrato y dióxido de carbono.

La **biodegradación** del cianuro es la base de los sistemas de tratamiento de los efluentes residuales industriales, como los utilizados por Homestake Mining Company (ver 5.2.2) en los Estados Unidos e ICI Bioproducts en el Reino Unido. Las condiciones aerobias son mucho más favorables para la



degradación del cianuro que las condiciones anaerobias, aunque los organismos anaerobios pueden ser eficaces para tratar el cianuro en concentraciones de hasta varios miligramos por litro. Se han creado tanto sistemas activos como sistemas semi-pasivos de tratamiento biológico; estos sistemas eliminan el cianuro empleando microorganismos principalmente aerobios.



Compuesto original	Productos	Comentarios	Referencias
AIRE			
HCN	HOCN + HO ₂ (improbable) NO + CHO ⁻ (se forma en minutos)	HNC·OH intermedio	Cicerone y Zöllner, 1983
Cianógeno	HCN, ácido cianico (NCOH) y otros compuestos	En presencia de agua; reacción lenta	Callahan <i>et al.</i> , 1979
AGUA			
HCN	NH ₄ ⁺ + HCOO ⁻ en equilibrio con H ₂ NCHO + H ₂ NH ₄ ⁺ + HCOO ⁻	Dependiente del pH (pH<1, t _{1/2} =10-1000h) Hidrólisis alcalina; reacción muy lenta	Callahan <i>et al.</i> , 1979
CN ⁻	Cianuros metálicos	En presencia de metales en exceso; cianuros metálicos alcalinos muy solubles; cianuros metálicos alcalinotérreos no muy solubles	Callahan <i>et al.</i> , 1979; EPA, 1992
	Cianuros metálicos complejos	CN ⁻ en exceso en presencia de metales; variable solubilidad de los cianuros metálicos	Callahan <i>et al.</i> , 1979; EPA, 1992
Sales HCN/CN ⁻	>99% HCN NH ₃ + CO ₂ (NH ₃ se convierte en nitrito y nitrato en presencia de bacterias nitrificantes)	pH<7 Biotransformación aeróbica	Towill <i>et al.</i> , 1978 Richards y Shieh, 1989
	N ₂ + CO ₂ Tiocianato (SCN ⁻), NH ₃ + CO ₂ , CHOO ⁻	Biotransformación anaerobia bajo condiciones desnitrificantes Biotransformación	Richards y Shieh, 1989 Towill <i>et al.</i> , 1978
Cianógeno	HCN, ácido cianico (NCOH) y otros compuestos	Reacción lenta	Callahan <i>et al.</i> , 1979
Cianuros metálicos	CN ⁻ (posiblemente)	Fotólisis	Callahan <i>et al.</i> , 1979
	Isocianato (OCN ⁻)	Oxidación	EPA 1992
SCN ⁻	CO ₂ + N ₂ HCN	En presencia de fuertes agentes oxidantes En medios ácidos	EPA 1992 Callahan <i>et al.</i> , 1979
SUELOS Y SEDIMENTOS			
CN ⁻	Complejos metálicos	Transformación abiótica en presencia de metales	Towill <i>et al.</i> , 1978
	NH ₃ + CO ₂ (NH ₃ se convierte en nitrito y nitrato en presencia de bacterias nitrificantes)	Biotransformación aeróbica (función de su contenido en agua residual)	Richards y Shieh, 1989
	N ₂ + CO ₂	Biotransformación anaerobia bajo condiciones desnitrificantes (función de su contenido en agua residual)	Richards y Shieh, 1989
SCN ⁻	COS (posiblemente; no se conoce la ruta de degradación microbiana)	Degradación microbiana	Richards y Shieh, 1989
AGUAS RESIDUALES / LODOS			
CN ⁻	NH ₃ + CO ₂ (NH ₃ se convierte en nitrito y nitrato en presencia de bacterias nitrificantes)	Biotransformación aeróbica	Richards y Shieh, 1989
	N ₂ + CO ₂	Biotransformación anaerobia bajo condiciones desnitrificantes	Richards y Shieh, 1989
CN ⁻ / cianuros metálicos (incluyendo cianuro de cobre)	NH ₃ + CO ₂	Degradación microbiana en efluentes mineros	Boucabeille <i>et al.</i> , 1994
SCN ⁻	NH ₃ + CO ₂ + SO ₄ ²⁻	Degradación microbiana en efluentes mineros	Boucabeille <i>et al.</i> , 1994
	COS + NH ₃	Degradación microbiana en lodo activado	Katayama <i>et al.</i> , 1993

Tabla 6. Transformaciones medioambientales sufridas por los compuestos de cianuro en los distintos medios.





6. EXPERIENCIAS DE LABORATORIO

Como se ha apuntado anteriormente, con el objetivo de probar, a escala de laboratorio, la eficacia de los diferentes procesos (y sus variantes) que pueden tener lugar en un sistema de tratamiento pasivo, se realizaron una serie de experiencias con solución residual del proceso de cianuración de una mina local. Generalmente, el contaminante estudiado fue el cianuro WAD, que es uno de los parámetros de control de la toxicidad en los laboratorios de las minas en las que se manipula cianuro. Asimismo, en muchas de las experiencias (en los casos en que fue posible) también se realizó un control sobre los contenidos en cianuro disuelto, cobre y arsénico de las soluciones entrante y saliente en los sistemas de tratamiento ensayados. Se pone de manifiesto que los valores de los parámetros de control de la solución estudiada pueden ser bastante diferentes al inicio de cada uno de los experimentos, ya que éstos se llevaron a cabo en tiempos diferentes, y en cada una de las ocasiones se recogió el agua del proceso de cianuración del momento. Así, en función de las características del mineral procesado, tanto la lixiviación como la adsorción pueden tener características diferentes, y las características químicas del agua de proceso pueden, por tanto, variar mucho en épocas diferentes.

Con las conclusiones establecidas en cada una de las experiencias de laboratorio que a continuación se describirán y la información recogida de la literatura específica, se diseñó un sistema de tratamiento pasivo a escala piloto, en las instalaciones de la planta de cianuración de una mina local (ver capítulo siguiente).

A continuación se pasa a describir cada uno de los ensayos.



6.1. EXPERIENCIA 1: CELDAS AEROBIAS ESTÁTICAS

En un área abierta (a la intemperie) se establecieron dos celdas estáticas con las siguientes características:

Dimensiones: 60 cm (largo) x 40 cm (ancho) x 25 cm (largo), lo que hace un volumen de 60 litros.

Relleno:

Celda 1: en el fondo, una capa de 5 cm de grava calcárea (con un D_{80} aproximado de 40 mm) y encima, 20 cm de compost vegetal.

Celda 2: en el fondo, una capa de 3 cm de grava calcárea (similar a la anterior) seguida de 21 cm de compost vegetal, al que se le añadió, en una proporción 1:50 en volumen, partículas de hierro activo (en forma de polvo, con una pureza del 98% y una granulometría de entre 40 y 60 μm).

Monitorización

La experiencia se llevó a cabo a lo largo de un mes. La conductividad eléctrica, el potencial de oxidación, el oxígeno disuelto y el pH del agua se midieron diariamente. El contenido de la solución en cianuro WAD y en cobre se analizó semanalmente.

Resultados:

Celda 1: La conductividad eléctrica descendió desde 12 mS/cm (contenido original) hasta 9,1 mS/cm es decir, un 24,16% de reducción al cabo de un mes. En cuanto al pH de la solución, durante el tiempo que duró el experimento, se redujo desde un valor inicial de 9,4 unidades hasta 7,8, lo que supone un descenso de 1,6 unidades.

Cianuro WAD: inicialmente, el contenido de la solución ensayada era de 240 mg/l de cianuro WAD (en lo sucesivo, los resultados analíticos de este



parámetro se refieren al análisis de la solución mediante el método colorimétrico del ácido pícrico). Tras un tiempo de residencia de 30 días, se logró en el sistema una reducción del 65% (84 mg/l de cianuro WAD al final de la experiencia).

Cobre: únicamente se analizó al inicio de la experiencia y al cabo de ocho días, tiempo en el cual se registró una importante reducción del metal disuelto (en torno al 66%). El contenido inicial era de 412 mg/l.

Celda 2: La conductividad eléctrica se mantuvo oscilante, con ligeras variaciones en torno al valor inicial. A partir de los 20 días, experimenta una ligera tendencia descendente hasta situarse en un valor final de 11,2 mS/cm, alcanzando entonces un 6,7% de reducción al cabo de un mes. Desde el valor inicial del pH (9,4 unidades) el sistema experimenta una tendencia poco marcada a la baja, alcanzando un valor final de 7,9 unidades (reducción media global de casi un 16%).

Cianuro WAD: durante los primeros 20 días se mantiene estable, ligeramente oscilante. A partir de entonces, comienza a bajar hasta valores finales ligeramente superiores a 100 mg/l (muy aproximadamente, la tasa de reducción alcanzada es de un 50%).

Cobre: Al igual que en el caso de la primera celda, solamente fue posible su control a los 8 días del comienzo del experimento. De un valor inicial de 412 mg/l, en este tiempo la concentración del metal en la solución bajó hasta 166 mg/l, lo que supone una reducción de un 60%.

Las siguientes figuras muestran la evolución de los parámetros de control del sistema durante el tiempo que duró el experimento. En todos los casos la línea continua marca la evolución de los parámetros de la solución en la celda 1 y la línea discontinua, en la celda 2.

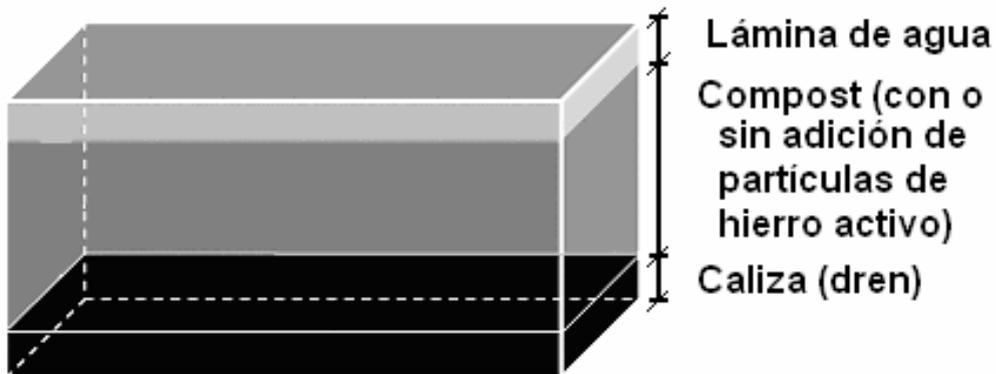


Fig. 35. Representación esquemática de las celdas aerobias

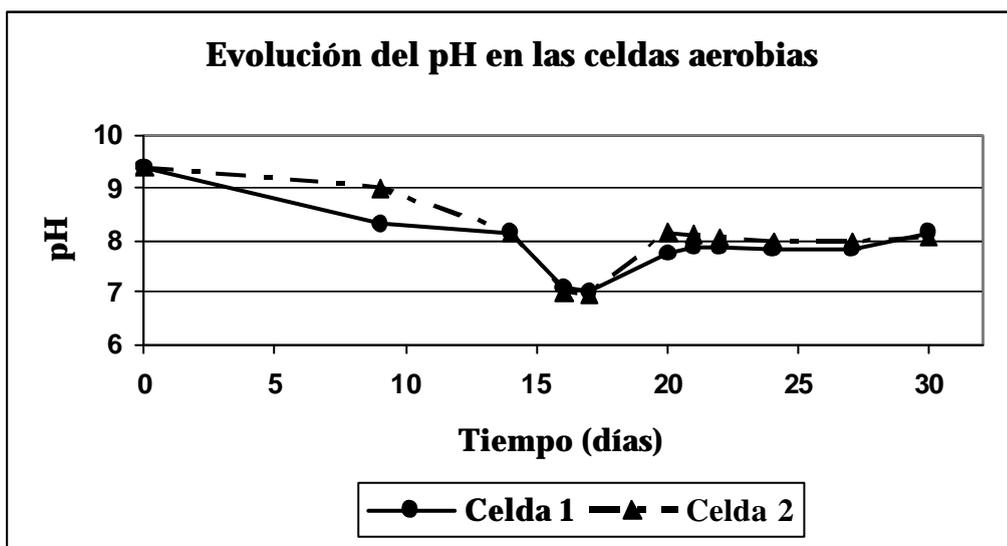


Fig. 36. Evolución temporal del pH en las celdas aerobias.

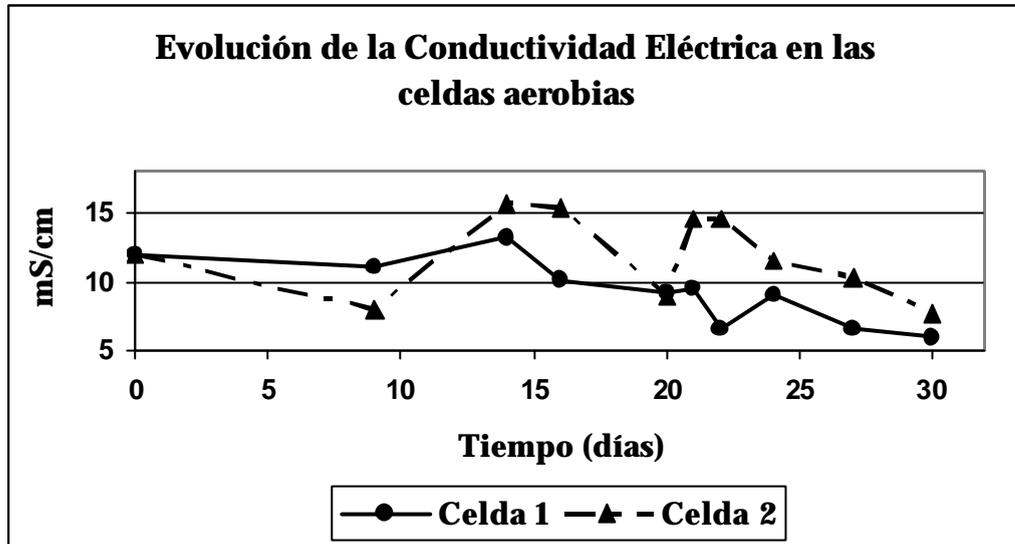


Fig 37. Evolución temporal de la conductividad eléctrica en las celdas aerobias.

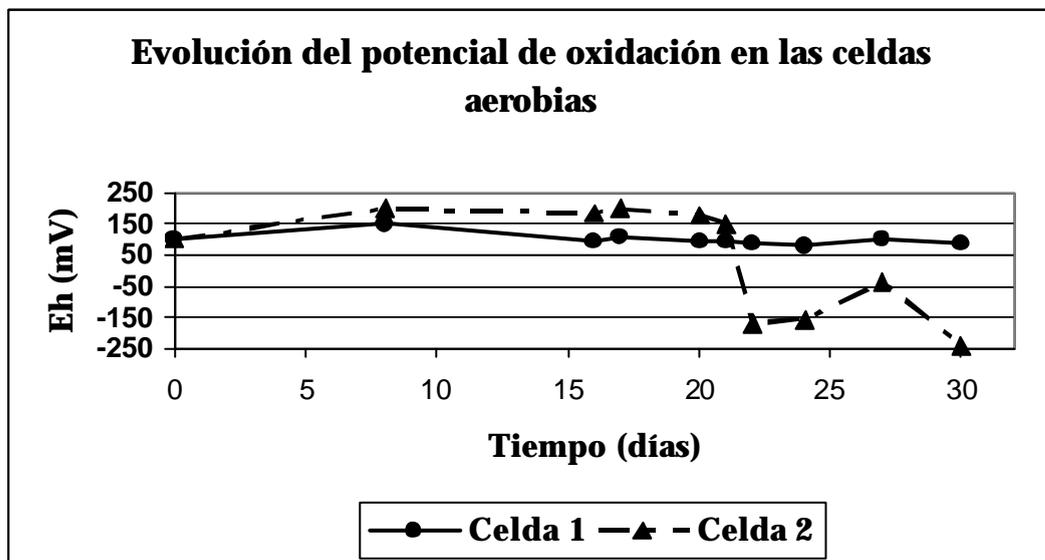


Fig 38. Evolución temporal del potencial de oxidación en las celdas aerobias.

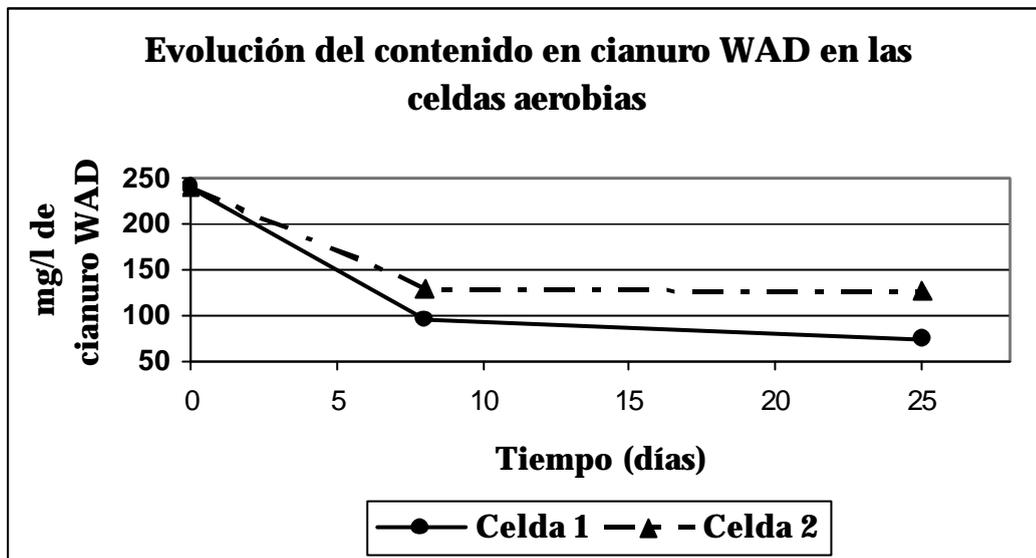


Fig. 39. Evolución temporal del contenido en cianuro WAD en las celdas aerobias.

Conclusiones:

El pH desciende en ambos casos más de una unidad, lo que se supone principalmente debido a la acción del CO_2 atmosférico, al estar las celdas (y, por consiguiente, la solución) en contacto con la atmósfera. Este hecho provocará la disociación de los cianuros WAD más débiles, la generación de cianuro libre y un desplazamiento del equilibrio (1) hacia una mayor concentración de ácido cianhídrico (ver figura 5), con lo cual se promocionan los fenómenos de volatilización de este compuesto y en cierta medida será responsable de la eliminación de cianuro. La caída del pH en parte se puede ver compensada, en ambos casos, con la disolución de caliza, que ayudaría a mantener las condiciones alcalinas en la solución. El potencial de oxidación es mayor y más constante en la celda 1, que como se puede observar en la figura 38, siempre ha mantenido condiciones oxidantes (rigurosamente, habría que decir “carácter oxidante”); por el contrario, la celda 2, a partir de los 20 días de experiencia, ha pasado a desarrollar condiciones reductoras (igualmente, “carácter reductor”), siendo



entonces mayores las concentraciones de las formas oxidadas, con lo que es razonable sugerir este estado para el hierro. Como se puede apreciar en la figura 39, la evolución de los contenidos en cianuro WAD muestra que la eliminación del cianuro, al menos en esta forma, es más efectiva en condiciones oxidantes.

La adición de hierro activo en la celda 2 puede ser responsable además, de una mayor tendencia a mantener el cianuro en solución, al ligarse los cationes de hierro con los iones cianuro presentes y estableciéndose entonces reacciones de formación-disociación de ferro y ferricianuros (la re-disociación sería muy probable debido al efecto de la luz solar sobre estos compuestos). Es razonable pensar que parte de la eliminación del cianuro WAD, en ambos casos, se haya llevado a cabo por fenómenos de adsorción en las superficies de fases minerales (del compost, ricas en materia orgánica) y por precipitación de complejos estables. El efecto de la degradación fotolítica (ver apartado 5.3) es difícil de evaluar, pero es probable que tenga cierta importancia.

6.2. EXPERIENCIA 2: CASCADA DE AIREACIÓN/OXIDACIÓN SIMPLE CON FLUJO CONTINUO.

Diseño:

La cascada de oxidación simple consta de cuatro celdas de PVC de igual tamaño (50 cm x 15 cm x 10 cm, lo que hace un volumen total de 7,5 litros), colocadas a diferentes alturas, de forma que el efluente de cada una de ellas es el influente de la siguiente (ver figura 40). Todo el sistema se instaló en un área exterior. La diferencia de cota entre cada una de las celdas es de unos 15 cm, siendo la caída total de 0,6 m aproximadamente. Durante los 30 días que duró la experiencia, se mantuvo un flujo continuo de 10 ml/min.



Monitorización

De nuevo, el pH, la conductividad eléctrica, el potencial de oxidación y el oxígeno disuelto de la solución se midieron diariamente; los contenidos de la solución en cianuro WAD y en cobre, semanalmente.

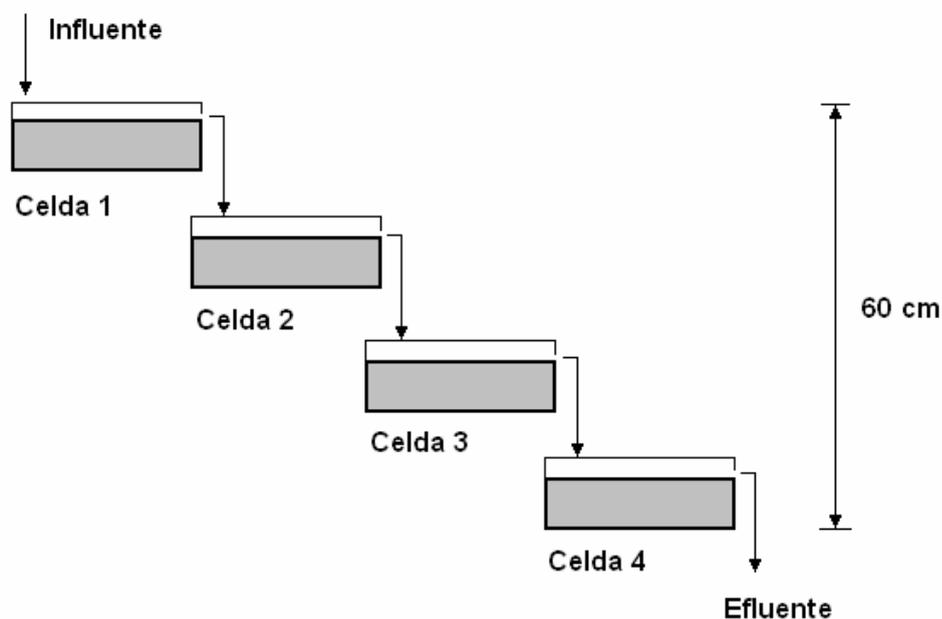


Fig. 40. Representación esquemática de la cascada de oxidación.

Resultados:

Tras atravesar la cascada, la solución residual pierde 0,3 unidades de pH (8,8 a la entrada y 8,5 a la salida, como valores medios). La conductividad eléctrica inicial es de 9,6 mS/cm; curiosamente, experimenta un aumento hasta los 5 días de experimento, a partir de los cuales vuelve a mostrar una tendencia decreciente, pero situándose siempre en valores ligeramente más elevados que la concentración inicial.



Cianuro WAD: inicialmente, el agua presenta un valor medio de 60 mg/l. A partir de la primera semana, presenta un valor claramente decreciente, hasta estabilizarse al final de los experimentos en valores en torno a 10 mg/l. Tomando un valor medio de todas las muestras de efluente analizadas, se obtiene una reducción media de casi un 80%.

Cobre: al inicio de la experiencia, la solución contenía 123 mg/l. De nuevo, la tendencia general es decreciente, pero oscilante. El valor medio del contenido en cobre de los efluentes es de 77 mg/l, siendo entonces la reducción media alcanzada de un 37%.

Las siguientes gráficas muestran las evoluciones detalladas de los parámetros comentados. En todas ellas, la línea continua representa los parámetros de la solución entrante a la cascada (influyente) y la línea discontinua, los de la solución saliente (efluente o solución tratada).

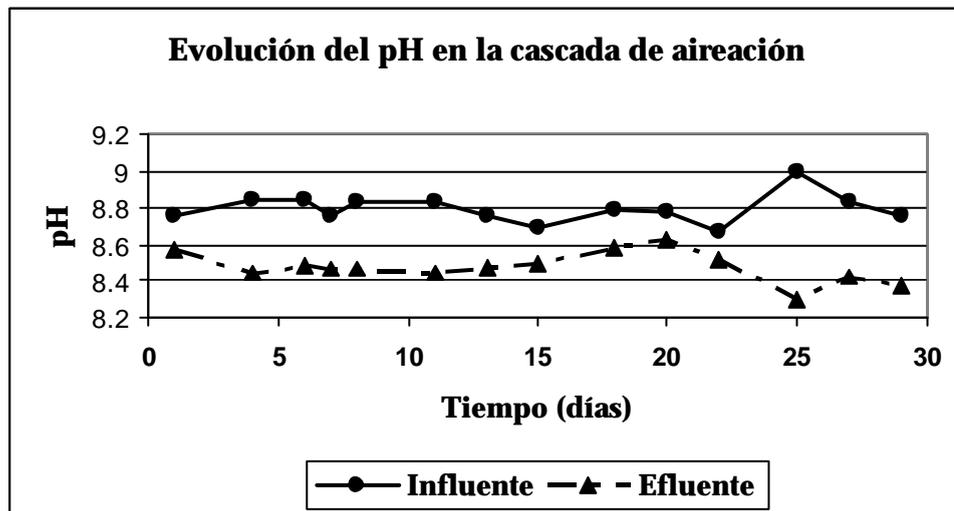


Fig. 41. Evolución del pH de la solución a tratar con el tiempo en la cascada de oxidación.

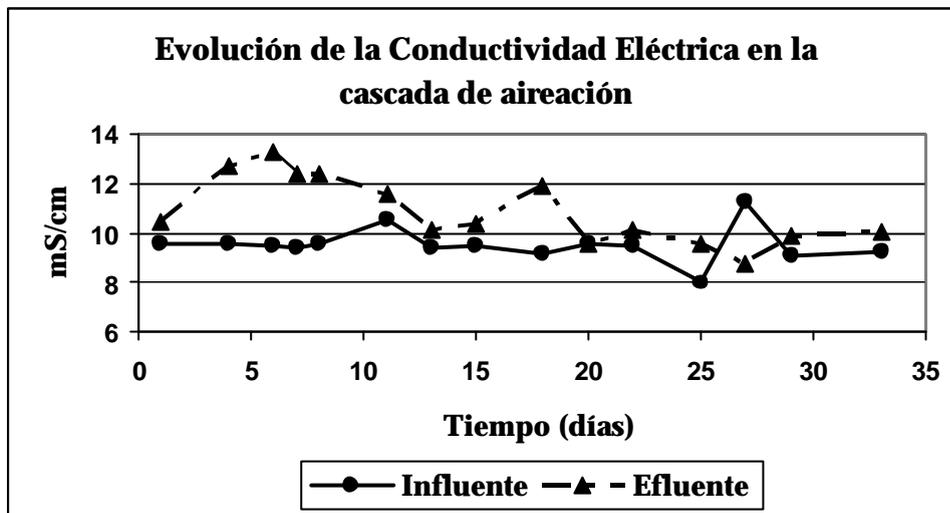


Fig. 42. Evolución temporal de la conductividad eléctrica con el tiempo en la cascada de oxidación

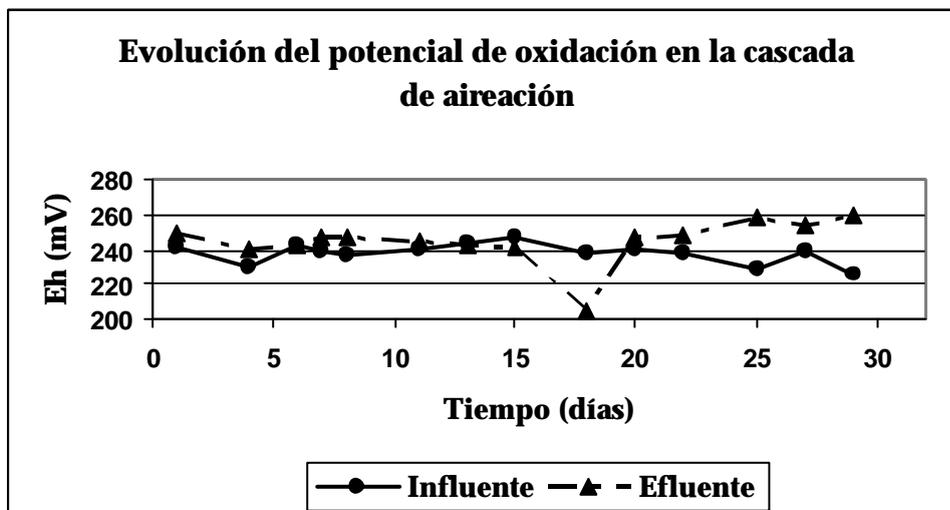


Fig. 43. Evolución temporal del potencial de oxidación en la cascada de oxidación.

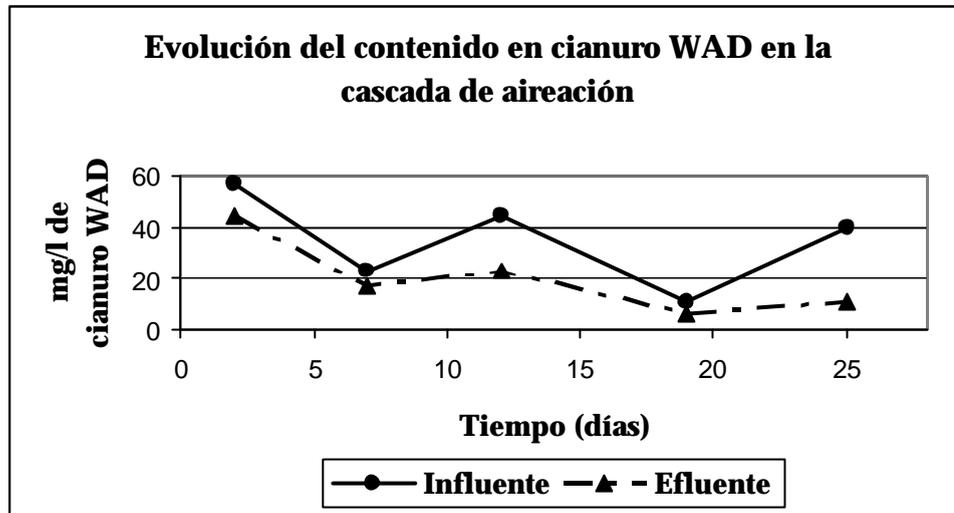


Fig. 44. Evolución del contenido en cianuro WAD con el tiempo en la cascada de oxidación

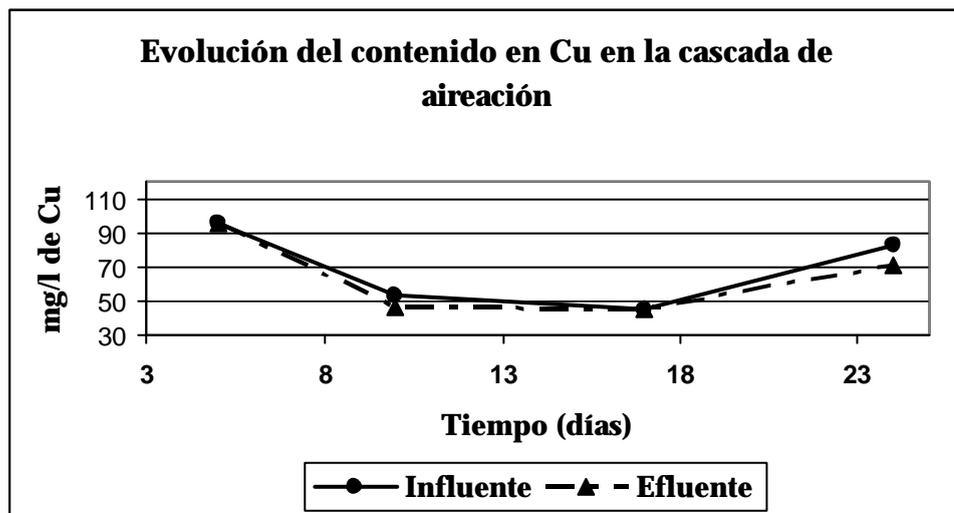


Fig. 45. Evolución del contenido en cobre con el tiempo en la cascada de oxidación.

Conclusiones:

A la vista de los resultados, la promoción de la aireación y oxidación de la solución consigue una eliminación notable del contenido en cianuros disociables en ácidos débiles. En este caso, aunque la volatilización puede ser uno de los mecanismos implicados, no se puede considerar cuantitativamente importante,



puesto que no se favorece la formación del compuesto volátil (ácido cianhídrico) dado que el pH de la solución apenas varía. Por consiguiente, al no haber tampoco ningún medio sólido de absorción, los mecanismos de oxidación y la degradación fotolítica (que provocará una disociación de ciertos compuestos, en función de su K_{uv} , ver apartado 5.3) serían los procesos predominantes en la eliminación de los contaminantes, pues tampoco cabe considerar la precipitación de complejos (además de que no hay tiempo suficiente para llevarla a cabo, no se observó con el tiempo ningún tipo de depósito en el fondo de las celdas). Tanto la oxidación del cianuro a cianato como la degradación fotolítica se desarrollan más eficazmente en condiciones oxidantes, quedando estas patentes en los valores medidos del potencial de oxidación (figura 43). Por otra parte, la tendencia poco definida que muestran las concentraciones de cobre en el influente y en el efluente vienen marcadas por las características de la solución a tratar, que varían con el tiempo (no es totalmente homogénea), aunque sí es apreciable una ligera disminución de los niveles del metal en solución tras el tratamiento. En cualquier caso, con un simple sistema de aireación no cabe hablar de condiciones óptimas para la eliminación de metales.

6.3. EXPERIENCIA 3: CASCADA DE AIREACIÓN/OXIDACIÓN CON RECIRCULACIÓN (FLUJO CONTINUO).

Diseño:

En un tablero de madera se dispusieron tres tramos de canaletas de PVC con quiebros a lo largo de su recorrido, de forma zigzagueante, de tal modo que la solución a tratar fluya de uno a otro y descienda por gravedad, salvando una diferencia de cota de 60 cm (ver figura 46). La solución se almacena en un tanque cerrado, y es continuamente bombeada desde éste hasta la entrada de la cascada, con lo que se establece un proceso de recirculación de la misma solución. El



caudal mantenido es de 20 ml/min, que suponen el paso de 28,8 l de solución al día por el sistema. Como la cantidad inicialmente almacenada fue de 10 l, aproximadamente es tratada en la cascada tres veces por día. El sistema se dispuso en un lugar exterior. El experimento se mantuvo activo durante 9 días.

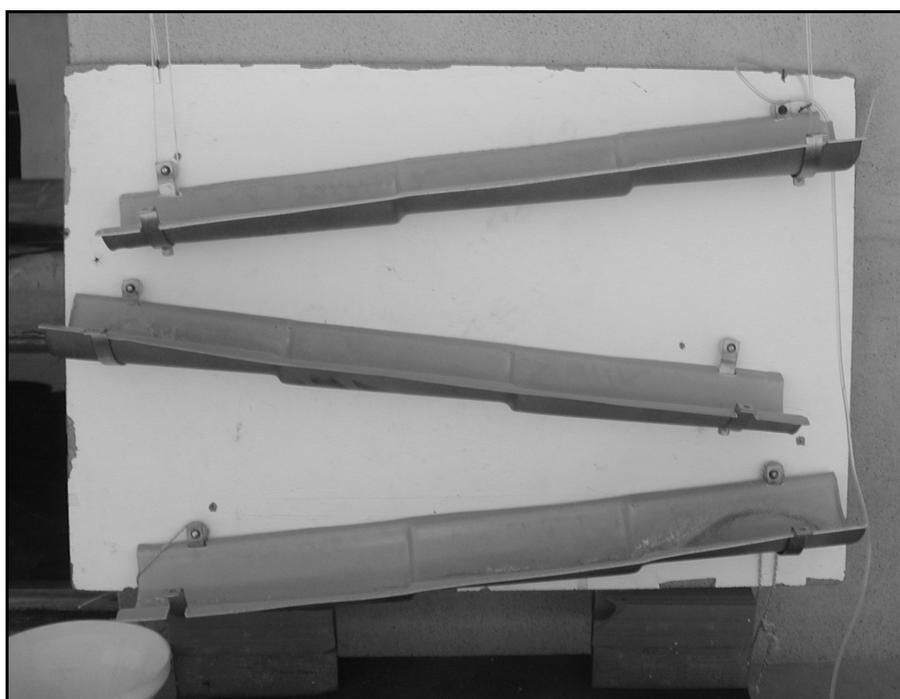


Fig. 46. Vista de la cascada de oxidación con recirculación.

Con objeto de entender y dilucidar qué mecanismos influyen naturalmente en cuánto a la eliminación de compuestos cianurados por aireación/oxidación de la solución, se dispuso un volumen idéntico (10 l) de la misma solución, dentro de un recipiente opaco, en condiciones estáticas, que sirviese, a modo de “blanco” o referencia, para evaluar las pérdidas producidas por degradación natural y poder así estimar la reducción debida únicamente al proceso de aireación del sistema con recirculación.

Resultados:



El pH desciende una unidad durante el tiempo de tratamiento (de 8,6 a 7,6 unidades) y la conductividad eléctrica se mantiene en los mismos valores, con ligeras oscilaciones al alza en el transcurso del experimento. El nivel de oxígeno disuelto en la solución va aumentando progresivamente hasta estabilizarse en 8 mg/l (las tendencias de estos tres parámetros pueden verse en las figuras 47 y 48). Por el contrario, el control del sistema se realizó esta vez mediante el análisis de las concentraciones de cianuro disuelto (método colorimétrico de la piridina-ácido barbitúrico) y de cianuro WAD (método colorimétrico del ácido pícrico).

Cianuro disuelto: la solución inicial contaba con una concentración de cianuro disuelto de 140 mg/l. La tendencia descendente en su concentración en el efluente del sistema fue muy marcada desde el principio, aunque luego se mantiene más o menos constante, como se puede ver en la figura 49. En el recipiente utilizado como “blanco”, la eliminación del cianuro disuelto fue más lenta, pero casi tan importante cuantitativamente como en la solución de la cascada (ver figura 49).

Cianuro WAD: la eliminación fue también muy rápida, notificándose ya al tercer día un descenso brusco (desde los 59 mg/l iniciales hasta los 17 mg/l en el día 3), que se estabiliza en el tiempo, manteniéndose a partir de entonces en el intervalo 15-20 mg/l. De nuevo, el comportamiento con respecto a este parámetro en la solución del blanco fue similar.

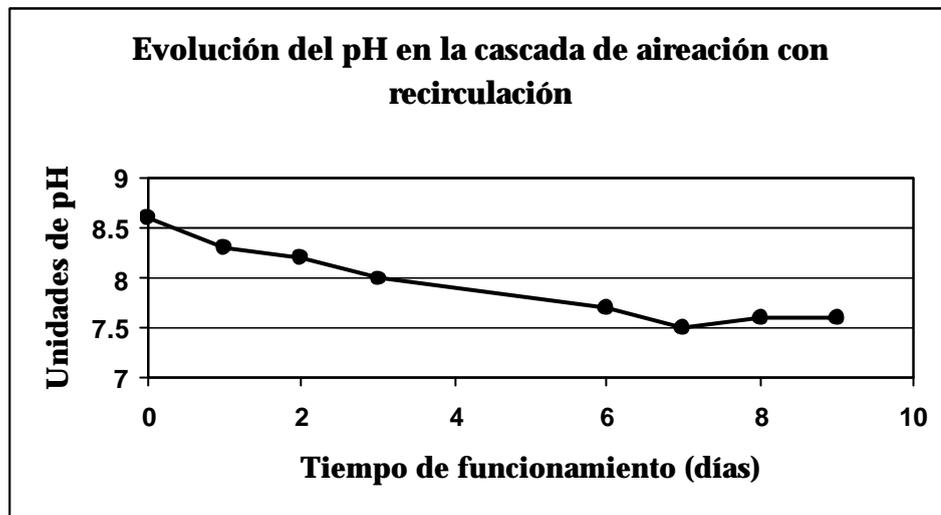


Fig. 47. Evolución temporal del pH de la solución ensayada en la cascada de aireación con recirculación.

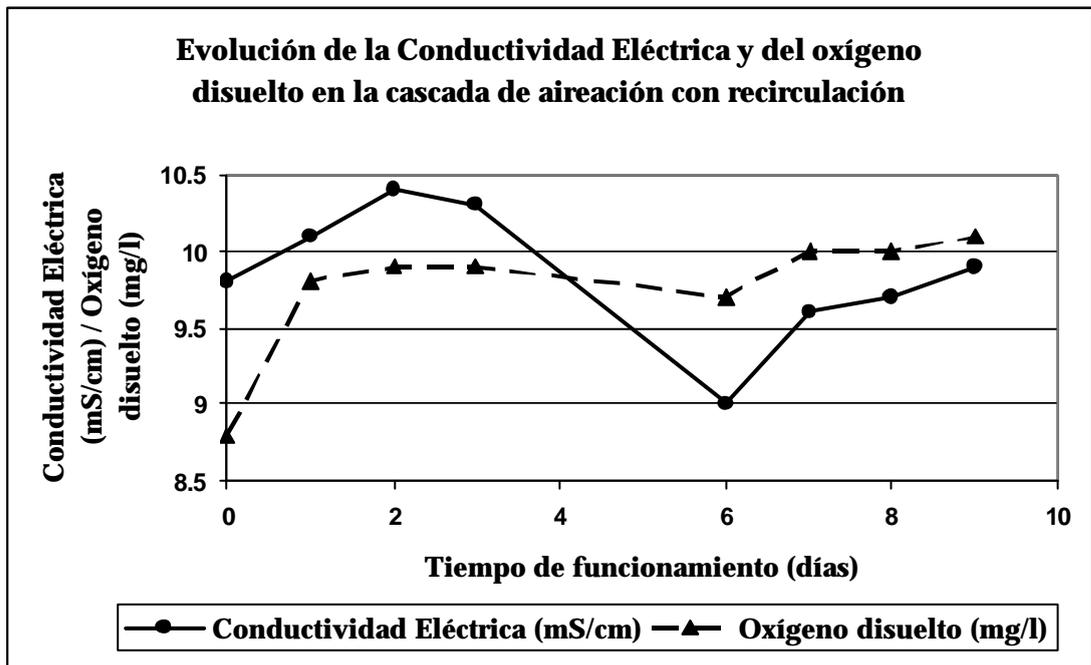


Fig. 48. Evolución temporal de la conductividad eléctrica y el contenido en oxígeno disuelto de la solución ensayada en la cascada de aireación con recirculación.

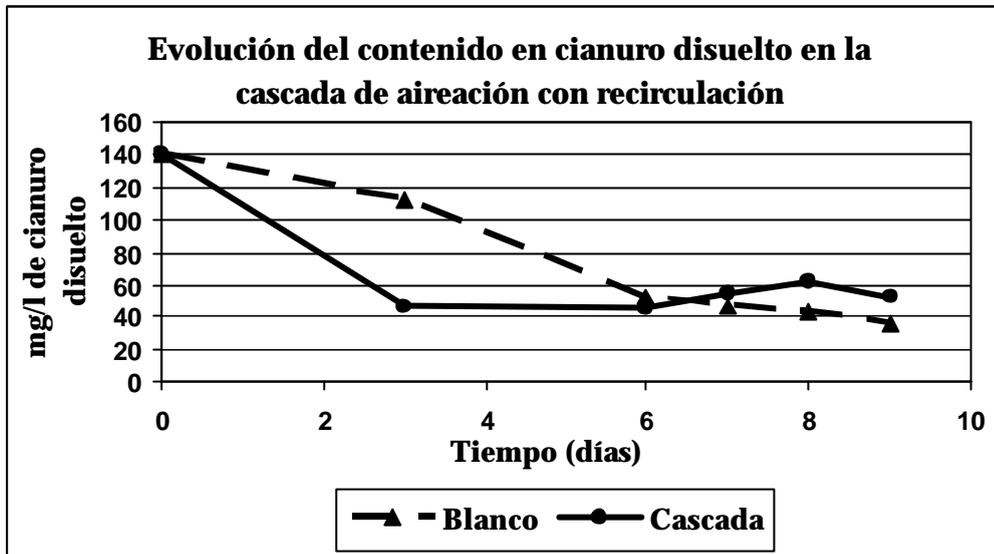


Fig. 49. Evolución del contenido en cianuro disuelto con el tiempo en la cascada de oxidación con recirculación.

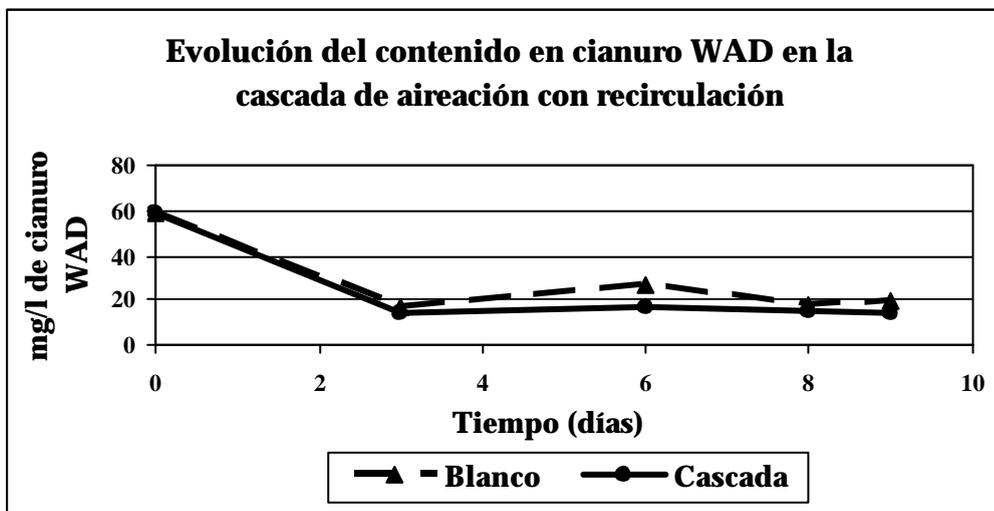


Fig. 50. Evolución del contenido en cianuro WAD con el tiempo en la cascada de oxidación con recirculación.

Conclusiones:

La conclusión inmediata es que la disposición en cascada elimina bien tanto el cianuro disuelto como el disociable en ácido débil por mecanismos de



degradación natural (se sugiere principalmente la volatilización y degradación fotolítica, además de la oxidación por el aire) de forma bastante rápida (aproximadamente en no más de tres días parece alcanzarse la máxima eliminación efectiva).

En cuanto a los niveles, asimismo satisfactorios alcanzados en el blanco, cabe hacer una consideración importante: al tratarse de un caudal muy pequeño, la solución de la cascada está continuamente evaporándose, cosa que no ocurre en igual medida con la almacenada en el recipiente de comparación. De hecho, al final del experimento, en el recipiente que almacenaba el agua de la cascada quedaban únicamente 6 litros, luego hubo una pérdida en volumen importante por evaporación, lo que disminuyó, al igual que en la experiencia anterior, la cantidad de disolvente, concentrando el soluto. La solución almacenada en el recipiente usado como blanco también se evaporó en cierta medida (al final del experimento quedaron 9 litros), por lo que todas las concentraciones se han referido a un mismo volumen. Las gráficas aquí incluidas (figuras 51 y 52 y tabla 7) han sido corregidas teniendo en cuenta la influencia de la evaporación sobre las concentraciones. Los porcentajes de eliminación se resumen en la siguiente tabla (7):

RESUMEN	Blanco	Cascada
Eliminación de cianuro disuelto a los 9 días (%)	74,3	62,6
Eliminación de cianuro WAD a los 9 días (%)	66,6	76,1

Tabla 7. Valores medios de la eliminación de cianuro disuelto y de cianuro WAD en la cascada de oxidación/aireación con recirculación y en el blanco.

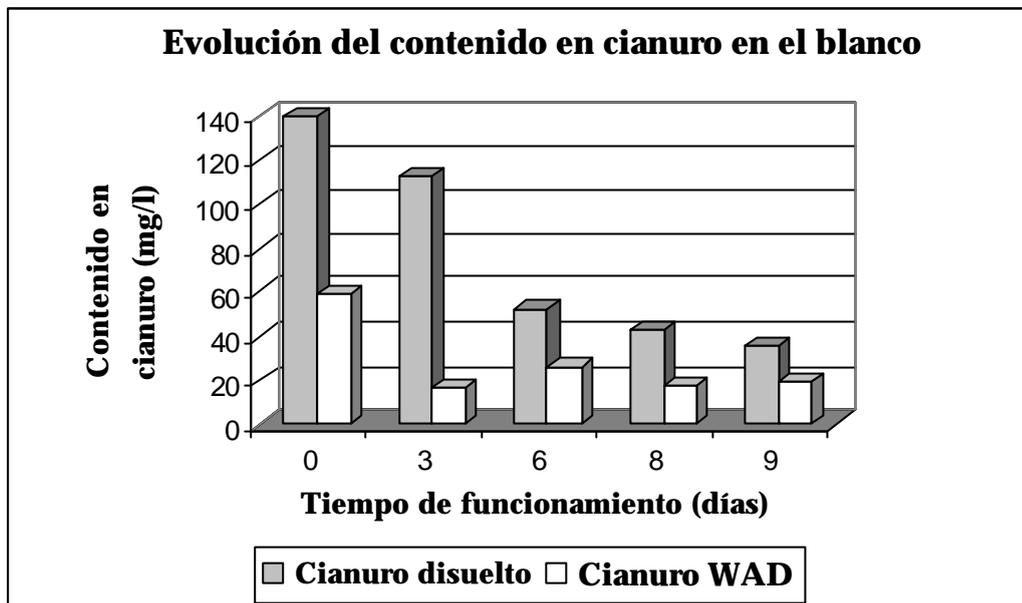


Fig. 51. Evolución del contenido en cianuro disuelto y cianuro WAD con el tiempo en el blanco de la cascada de oxidación con recirculación (valores corregidos con la evaporación).

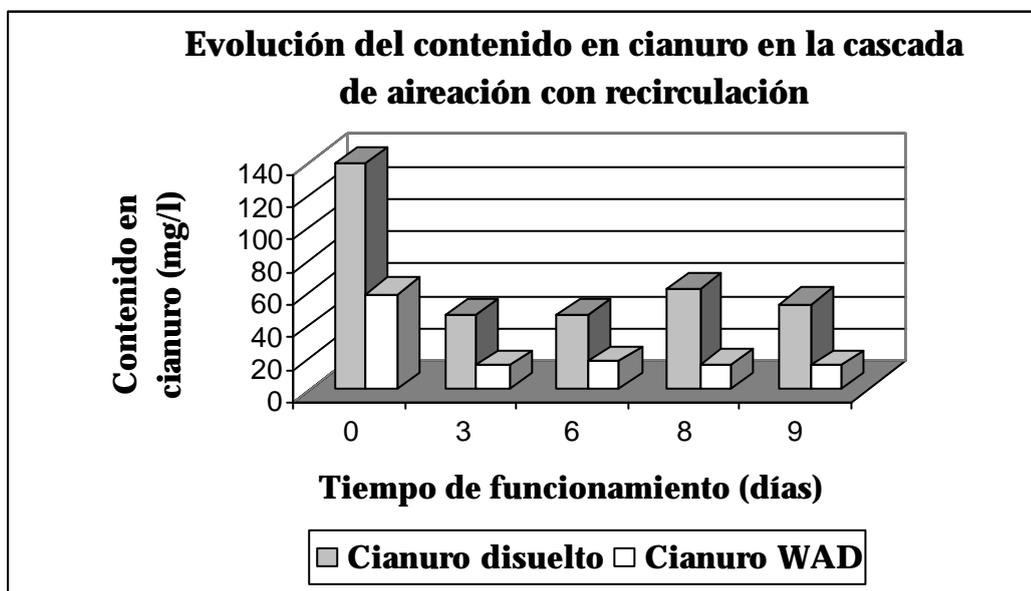


Fig. 52. Evolución del contenido en cianuro disuelto y cianuro WAD con el tiempo en el agua de la cascada de oxidación con recirculación (valores corregidos con la evaporación).



6.4. EXPERIENCIA 4: COLUMNAS ANAEROBIAS CON FLUJO CONTINUO

Diseño:

Se dispusieron 2 columnas cilíndricas de polietileno de 21 cm de diámetro y 120 cm de altura (lo que hace un volumen de 41,5 litros, ver figura 53), con los siguientes rellenos:

Columna 1: se dispuso una capa en el fondo de 20 cm de grava calcárea y se relleno completamente con compost vegetal hasta el borde superior (100 cm).

Columna 2: el relleno fue exactamente igual que en el caso anterior, pero con la adición de partículas de hierro similares a las utilizadas en la experiencia 1, en una proporción de 1:20 en volumen. Al estar las columnas completamente saturadas, se puede considerar que los procesos que tienen lugar en el sistema ocurren en condiciones anaerobias, esto es, reductoras. En ambos casos, la porosidad media del conjunto es de un 33%.

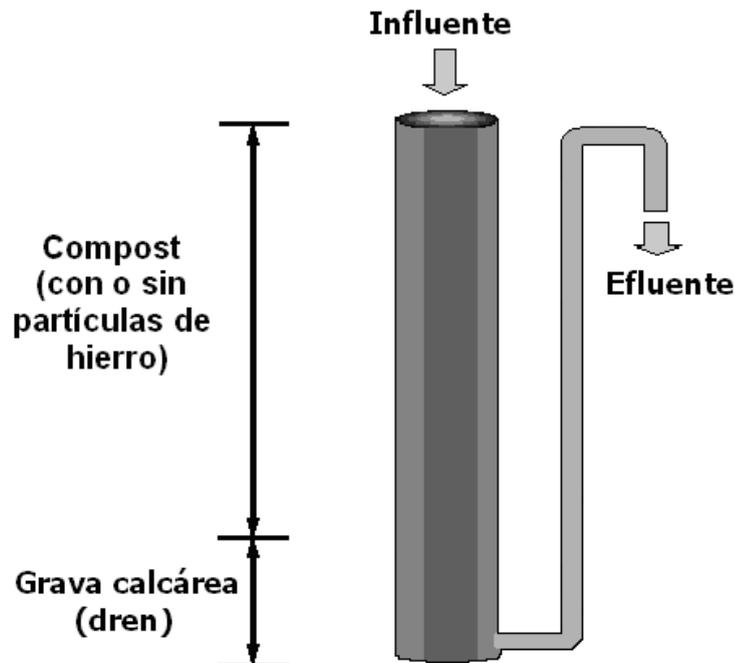


Fig. 53. Representación esquemática del funcionamiento de las columnas dinámicas



El caudal se mantuvo constante a 2,3 ml/min (es decir, 0,15 l/h), con lo que el tiempo de residencia de la solución a tratar en el interior del sistema resulta ser de:

$$t_r = \frac{V_{\text{sustrato}} \cdot n}{Q} = (41,5 \text{ l} \cdot 0,33 / 0,15 \text{ l/h}) = 91,3 \text{ h.}$$

La experiencia se desarrolló durante 60 días, siendo diarias las mediciones de pH, conductividad eléctrica, potencial de oxidación y oxígeno disuelto en las soluciones entrante y saliente. Como parámetros de eficiencia del proceso, se analizaron semanalmente el contenido en cianuro WAD y en cobre, también en influente y efluente.

Resultados:

El valor inicial del pH de la solución ensayada fue de 9, y se mantuvo constante tanto en el influente como en el efluente de ambas columnas durante la duración del experimento, con ligerísimas fluctuaciones. Únicamente cabría resaltar un ligero descenso a partir de los 5 días en el efluente de la primera columna, pero la tendencia con el tiempo fue a la recuperación de los valores iniciales. Los valores de la conductividad eléctrica en el efluente también se mantienen aproximadamente constantes a lo largo de todo el proceso: durante los primeros días muestra una tendencia decreciente, que podría obedecer a fenómenos de eliminación de metales disueltos, pero los valores iniciales se vuelven a recuperar, sobre todo en la columna 2, debido probablemente a procesos de solubilización de especies presentes en el relleno, a pesar de mantenerse el pH en el rango alcalino. En cualquier caso, los valores de la conductividad eléctrica son inferiores en la columna 2 que en la 1.

Cianuro WAD: en la columna 1, el influente muestra un valor inicial de 155 mg/l, siendo la tendencia del contenido en el efluente constantemente decreciente, con valor medio durante el conjunto del experimento de 91 mg/l, lo



que significa una reducción media del 41%. En la segunda columna, el influente era ligeramente diferente, ya que contenía al inicio del experimento 145 mg/l de cianuro WAD. En las condiciones en que operaba la columna éste fue reducido, como término medio, hasta 94 mg/l, con lo que el porcentaje de eliminación alcanzado fue del 65%.

Cobre: el cobre no fue tan eficazmente eliminado como el cianuro WAD en la primera columna, si se consideran los valores medios a la entrada (148 mg/l) y a la salida (122 mg/l) sistema, que suponen una reducción del 17%. En la segunda columna, el resultado fue claramente mejor, pues la eliminación del cobre fue superior al 60% (de 116 mg/l en el influente inicial a 45 mg/l como valor medio en el efluente).

En las siguientes figuras (54, 55 y 56) se ilustran los resultados descritos. La línea continua hace referencia a los parámetros de la columna 1 y la línea discontinua, a los de la columna 2.

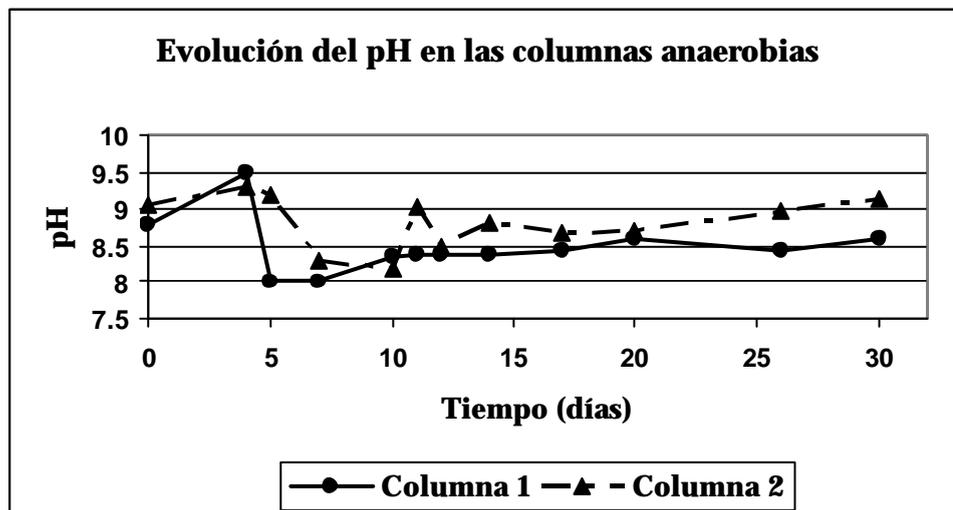


Fig. 54. Evolución temporal del pH en las columnas anaerobias.

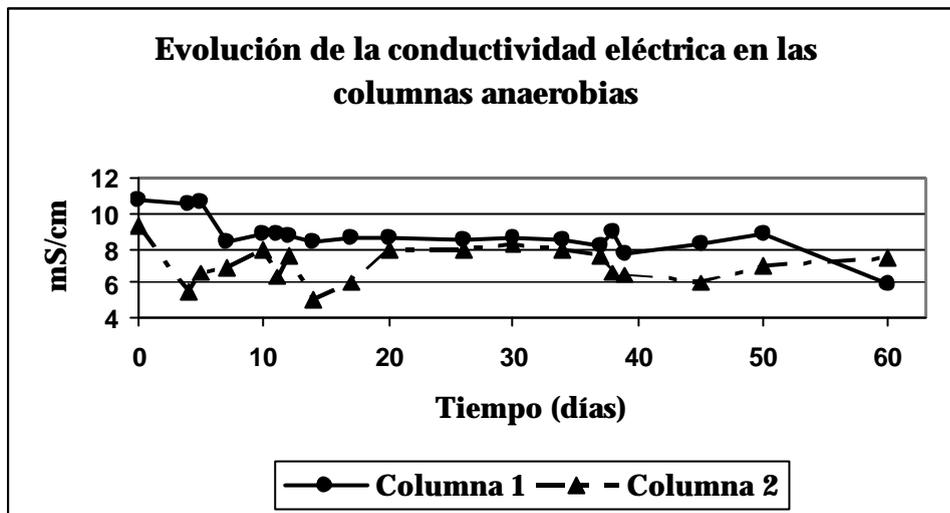


Fig. 55. Evolución temporal de la conductividad eléctrica en las columnas anaerobias

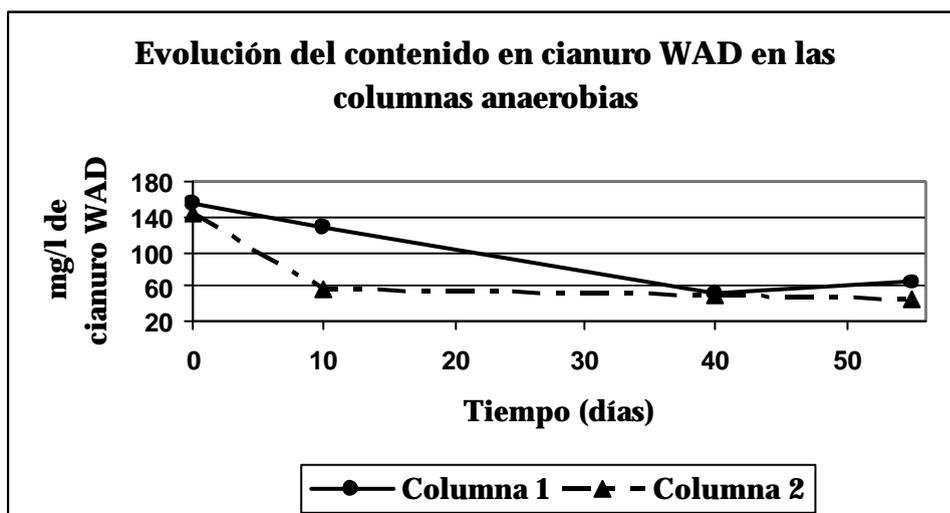
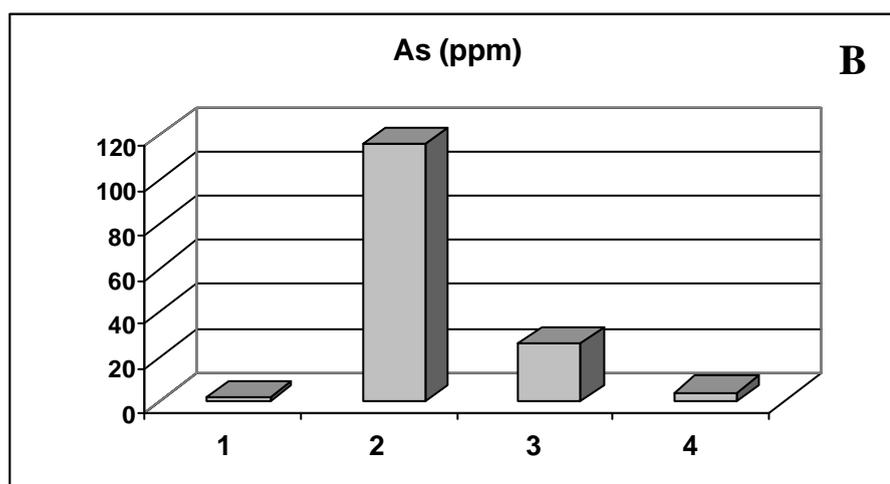
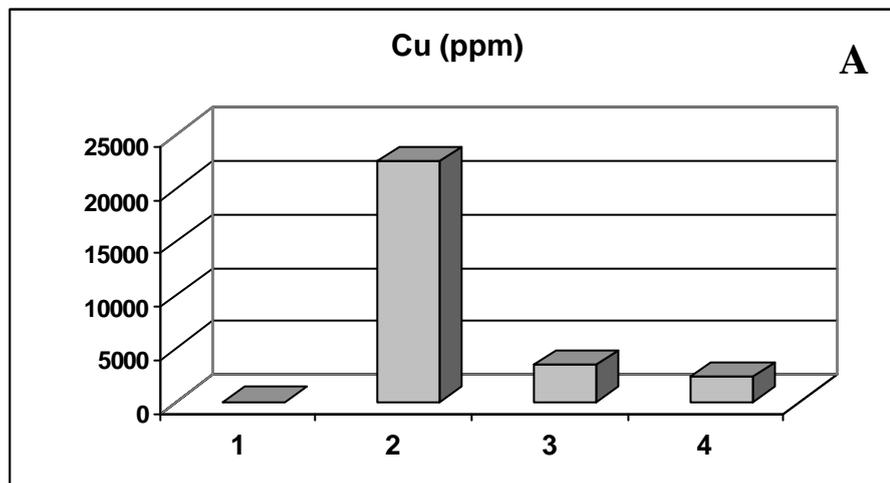


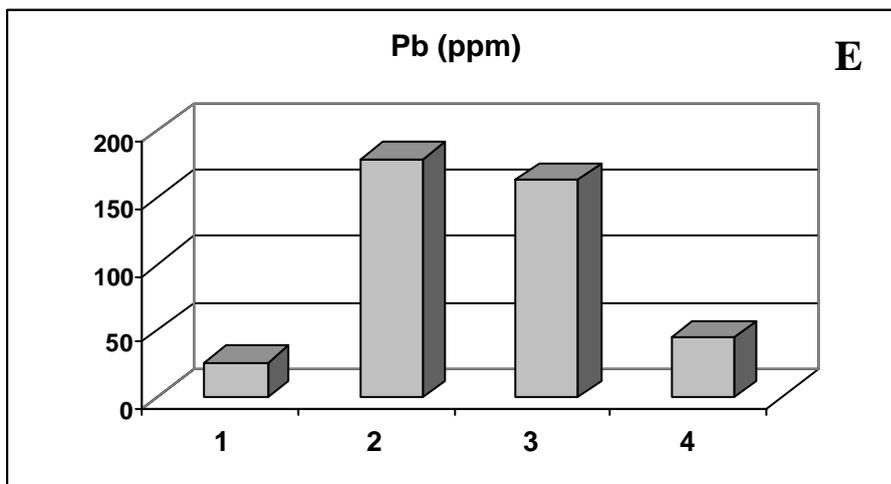
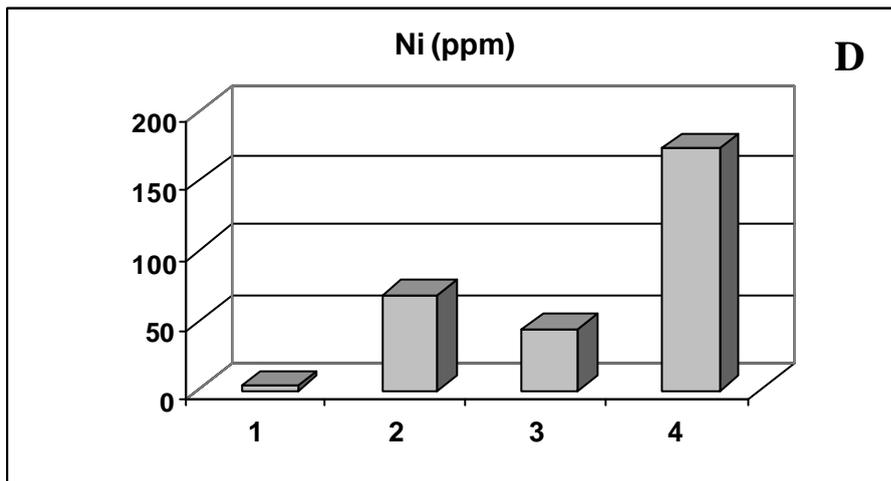
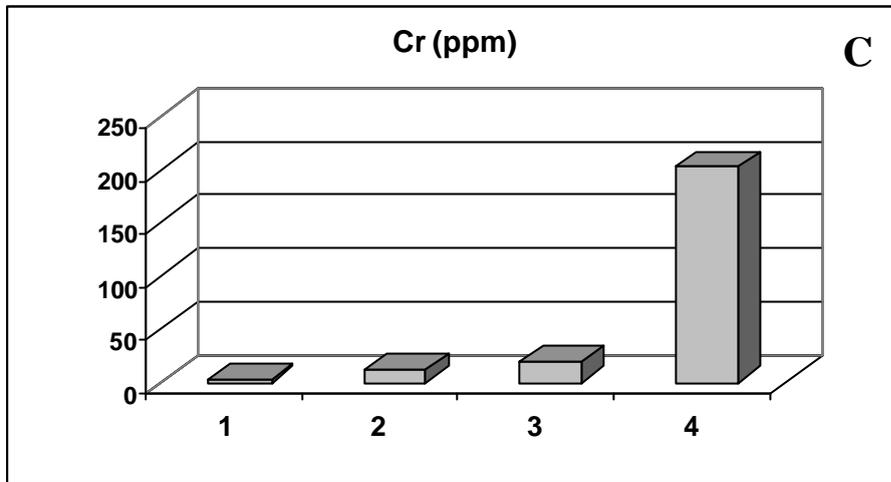
Fig. 56. Evolución temporal del contenido en cianuro WAD en los efluentes de las columnas anaerobias.

Además, se realizó un análisis de los contenidos elementales en el sustrato antes y después del experimento. Las concentraciones de elementos metálicos analizados (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Tl) se determinaron por espectrometría de masa por plasma de acoplación inductiva-espectrometría de emisión atómica (ICP-AES), a excepción de los contenidos en Hg, que se



determinaron mediante espectrometría de absorción atómica sin llama (FAAS), en los laboratorios ACME (Vancouver, Canadá). Aunque no es la finalidad del presente trabajo, cabe hacer notar cuáles de los metales presentes en la solución se eliminan mejor en presencia de óxidos de hierro y cuáles no. En las siguientes figuras se representa el contenido en los metales indicados del compost original, y del compost de la primera y la segunda columna tras el experimento [ver leyenda al pie de la figura siguiente (57): A) Cobre, B) Arsénico, C) Cromo, D) Níquel, E) Plomo, F) Zinc].





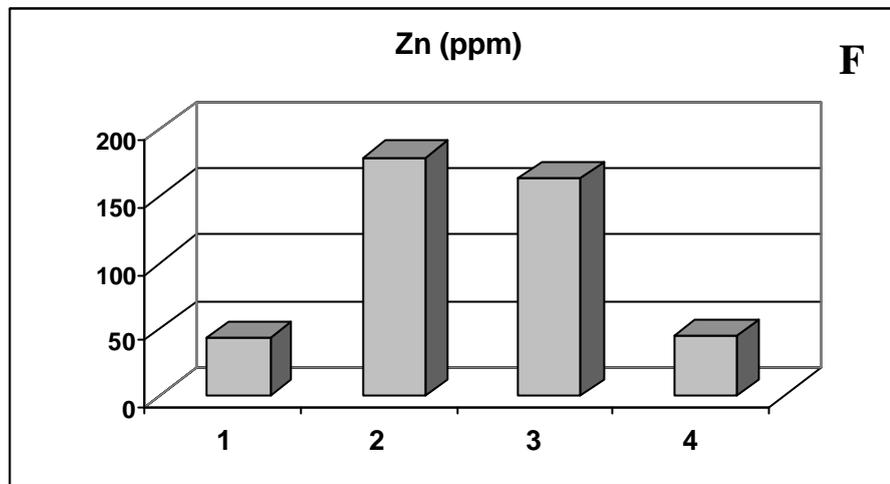


Fig. 57. Distribución del contenido en metales para los sustratos de las columnas dinámicas. La leyenda para todas ellas es la siguiente: 1: Sustrato original. 2: Columna 2. 3: Columna 1, parte inferior. 4: Columna 1, parte superior.

Conclusiones:

Se han obtenido resultados de eliminación de contaminantes (cianuro WAD y cobre) claramente mejores en la segunda columna, cuyo relleno poseía un 5% en volumen de limaduras de hierro activo. En la columna 2, se puede suponer la co-precipitación de oxy-hidróxidos dobles (hierro y cobre), que son complejos muy estables en las condiciones del ensayo. Para el caso de los compuestos cianurados, es razonable pensar, según lo visto en el capítulo 3, el desarrollo de fenómenos de adsorción del complejo en la superficie activa de las fases orgánicas del compost y la precipitación de ferroxianuro y ferrocianuro a partir de la reacción del cianuro libre con las partículas de hierro añadidas, lo que explicaría el mejor rendimiento obtenido.

Por otra parte, se pudo comprobar que, en lo que respecta a los fenómenos de eliminación de metales en solución mediante un sustrato adecuado, el Cr y el Ni quedan más eficazmente retenidos en ausencia de compuestos de hierro, mientras que el Cu, el Pb, el Zn y el As se eliminan mejor en sustratos ricos en hierro. La afirmación anterior en el caso del Cu se podría haber inferido



de igual forma observando la evolución de los contenidos en Cu en las soluciones ensayadas en cada columna (ver apartado de resultados).

6.5. EXPERIENCIA 5: HUMEDAL DE LABORATORIO.

Diseño:

Como simulación de un humedal natural, se utilizó un recipiente de acero galvanizado, de dimensiones 1,5 m (largo) x 0,5 (ancho) m x 0,5 (alto) m (375 litros de capacidad) dividido en 15 celdas, abiertas por un lateral, alternando la posición de dicha abertura para que la solución a tratar fluya de un modo zigzagueante (con un recorrido lineal de unos 7 m) a través de un sustrato orgánico (compost, con un 16 % de carbono total) de 30 cm de espesor (con un volumen entonces de 225 l) sobre el que se plantaron 45 unidades de espadaña (*Typha latifolia*) recogidas en un humedal natural de la zona (ver figuras 58 y 59).

El caudal de alimentación al sistema se mantuvo a 10 ml/min durante todo el ensayo, que se prolongó durante 60 días, mediante la disposición de sendos dispositivos de regulación a la entrada y a la salida del humedal. La porosidad del sustrato orgánico empleado (compost) en el ensayo fue de un 45%. El sistema funcionó con una lámina de agua de unos 10 cm, combinando así las condiciones aerobias y anaerobias. De acuerdo con el diseño del sistema, el tiempo de residencia teórico del agua en el interior del contenedor se calcula como sigue:

$$t_r = \frac{L \cdot W \cdot d \cdot n}{Q}$$

donde L, W y d son las medidas del sustrato utilizado para el tratamiento (longitud, anchura y profundidad, respectivamente), n es la porosidad del sustrato y Q el caudal aplicado. Así, en nuestro caso particular tenemos:

$$t_r = 15 \text{ (dm)} \cdot 5 \text{ (dm)} \cdot 3 \text{ (dm)} \cdot 0,45 / 0,01 \text{ (dm}^3\text{/min)} = 10125 \text{ min} = 168 \text{ h} = 7 \text{ días.}$$

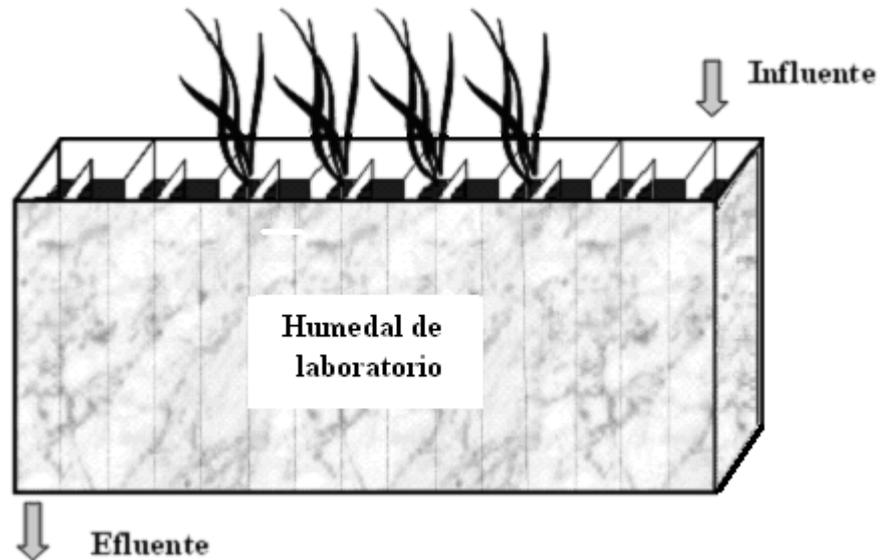


Fig. 58. Diseño del humedal de laboratorio.

Monitorización

Durante el tiempo que duró el experimento (60 días), los valores del pH, la conductividad eléctrica y el oxígeno disuelto de las soluciones entrante y saliente al sistema se midieron diariamente; también se midieron los mismos parámetros con igual frecuencia en las celdas pares del recipiente, para un mejor control de la evolución de la solución a tratar dentro del sistema. Los contenidos en cobre y en cianuro WAD fueron analizados con periodicidad semanal en el influente y en el efluente.



Fig. 59. Vista del humedal de laboratorio.



Fig. 60. Detalle de los vegetales, tras los 60 días de tratamiento.



Resultados:

Las muestras tomadas antes de ser analizadas se mantuvieron en botellas oscuras para evitar la degradación fotolítica, manteniendo el pH de la muestra a valores superiores a 12 unidades mediante la adición de unas gotas de una solución 5 N de NaOH, y en el frigorífico a -4°C para una mejor conservación.

En lo que respecta al pH se puede observar (figura 63) que el efluente presenta siempre valores pH inferiores a los medidos tanto en el influente como en la superficie del humedal, a excepción de algunos valores puntuales medidos en el interior de la celda 10, donde las bajas puntuaciones del pH se podrían explicar por la precipitación preferente en esta celda de algunos metales disueltos en el agua, derivada de los procesos de oxidación e hidrólisis de los mismos. En general, el pH desciende entre 1 y 1,5 unidades, comparando los valores de las soluciones influente y efluente, siendo el mínimo alcanzado para éste último de 7,5 unidades.

La conductividad eléctrica, indicador de la cantidad de iones disueltos, presenta una tendencia a atenuarse ligeramente con el tiempo en el efluente, desde los 9 mS/cm hasta los 7 mS/cm, medidos al final del ensayo. Debido a que el influente no es homogéneo en composición, su conductividad eléctrica oscila entre los 8 y los 9,5 mS/cm.

En cuanto a la concentración en oxígeno disuelto, la media del influente es de 7,9 mg/l y la del efluente, 0,44 mg/l, poniendo de manifiesto que se alcanzan condiciones anaerobias a lo largo del proceso. La temperatura ambiente en la que se desarrolló el experimento varió entre 17 y 20 $^{\circ}\text{C}$. Se ha comprobado que, mediante el establecimiento de hidro-aireadores en la superficie del humedal se pueden lograr incrementos de hasta un 20% en el contenido en oxígeno disuelto en la solución, lo que propiciaría fenómenos de oxidación de contaminantes que



pueden pasar así a formas menos tóxicas (que por otra parte, es el fundamento de los métodos activos, según se ha visto en el capítulo 2).

Cianuro WAD: el contenido medio del influente en cianuro WAD, aunque con fuertes variaciones como puede apreciarse en la figura 64, fue de 16,4 mg/l; el mismo parámetro para el efluente fue de 1,58 mg/l, con lo que la reducción alcanzada fue del 90,36% (ver figura 66). Además, se realizó una caracterización de todas las familias de compuestos cianurados tanto en el influente como en el efluente. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (8):

Parámetros	Unidades	Influente	Efluente
CN Total	mg/l	120	120
CN disuelto	mg/l	110	120
SAD's	mg/l	14,6	10,4
WAD's	mg/l	8,4	1

Tabla 8. Contenidos del influente y efluente de la experiencia 6.5 en los distintos tipos de compuestos cianurados.

Cobre: el valor medio en el influente fue de casi 49 mg/l y en el efluente se reduce hasta 1,25 mg/l (valor medio, ver figura 67), siendo entonces su porcentaje de eliminación superior al 97%.

Arsénico: también se realizaron analíticas de contenido en arsénico (As) en el efluente pero se registraron en todos los casos valores por debajo de 1 mg/l. De todas formas no se ha observado una tendencia clara de su comportamiento en el sistema.

Análisis de plantas y sustratos: una vez finalizados los anteriores experimentos, fueron analizadas muestras del sustrato utilizado como relleno del humedal, así como de los vegetales desarrollados sobre el mismo (los



procedimientos analíticos empleados fueron los ya descritos en el apartado anterior). En las siguientes figuras (61.a, 61.b y 61.c) se muestra como son asimilados el mercurio (Hg), el cobre (Cu) y el hierro (Fe) por las distintas partes de las espadañas (*Typha latifolia*) desarrolladas en el humedal de laboratorio. Para el mercurio, la zona en la que se concentra preferentemente el metal asimilado es la flor. En cambio, para hierro y cobre, se observa como la mayor parte del metal es retenido en las partes radicales, siendo la cantidad retenida en hojas y flores más reducida.

El análisis de las muestras de sustrato orgánico muestra que la mayor parte de los elementos analizados fueron adsorbidos o precipitados en el compost, siendo la mayoría de ellos (Pb, Zn, Ni, As, Sb, Au, etc.) retenidos en su parte superficial y en particular, en las primeras celdas del humedal. Otros elementos como Cu, Bi, Hg, etc. son también retenidos en profundidad, apareciendo un tercer grupo de elementos (Mn, Sr, Cd, Fe, Ca, Cr, Ba, etc.) cuyas concentraciones resultan uniformes dentro de la totalidad del sustrato del humedal. La figura 62 muestra una representación del contenido en Cu (a) y en Fe (b) a través de una sección vertical del humedal. Se observa un descenso general de la concentración de estos elementos en el sustrato con la distancia a la entrada del influente en el sistema y la profundidad, así como un importante incremento global con respecto a los contenidos del compost original.

Se han realizado, además, análisis de cianuro en el sustrato del humedal una vez finalizado el ensayo, obteniéndose valores más bajos de lo esperado, si se comparan con los sugeridos en estudios anteriores (Smith y Mudder, 1999; Chatwin, 1990; Alesii y Fuller, 1976): 9,77 mg de cianuro total/kg (extracción con NaOH a ebullición). El contenido del sustrato en carbono orgánico es de 146 g/kg y en carbono inorgánico de 10,5 g/kg.

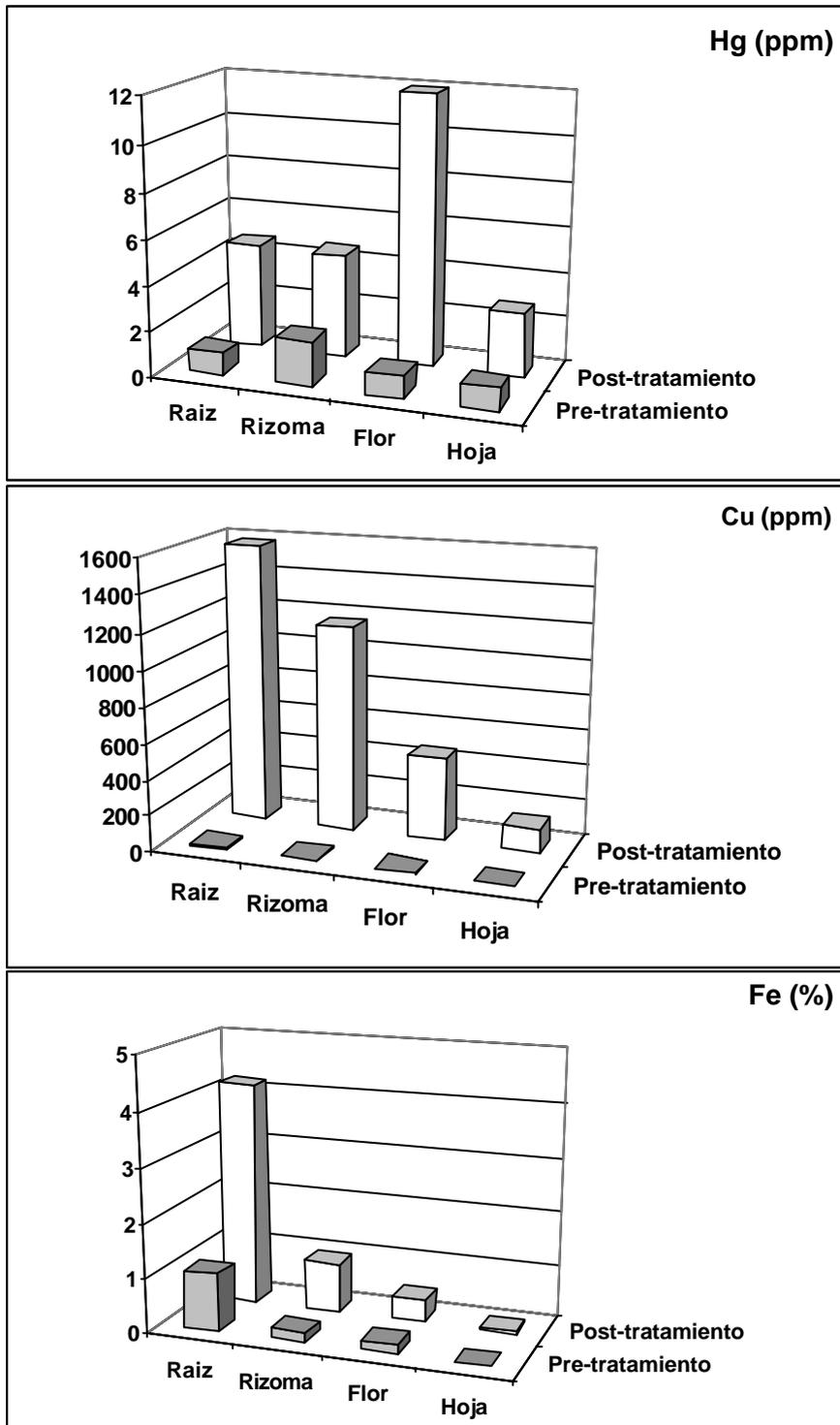


Fig 61. Asimilación del Hg (a), Cu (b) y Fe (c) por las espadañas desarrolladas en el humedal de laboratorio.

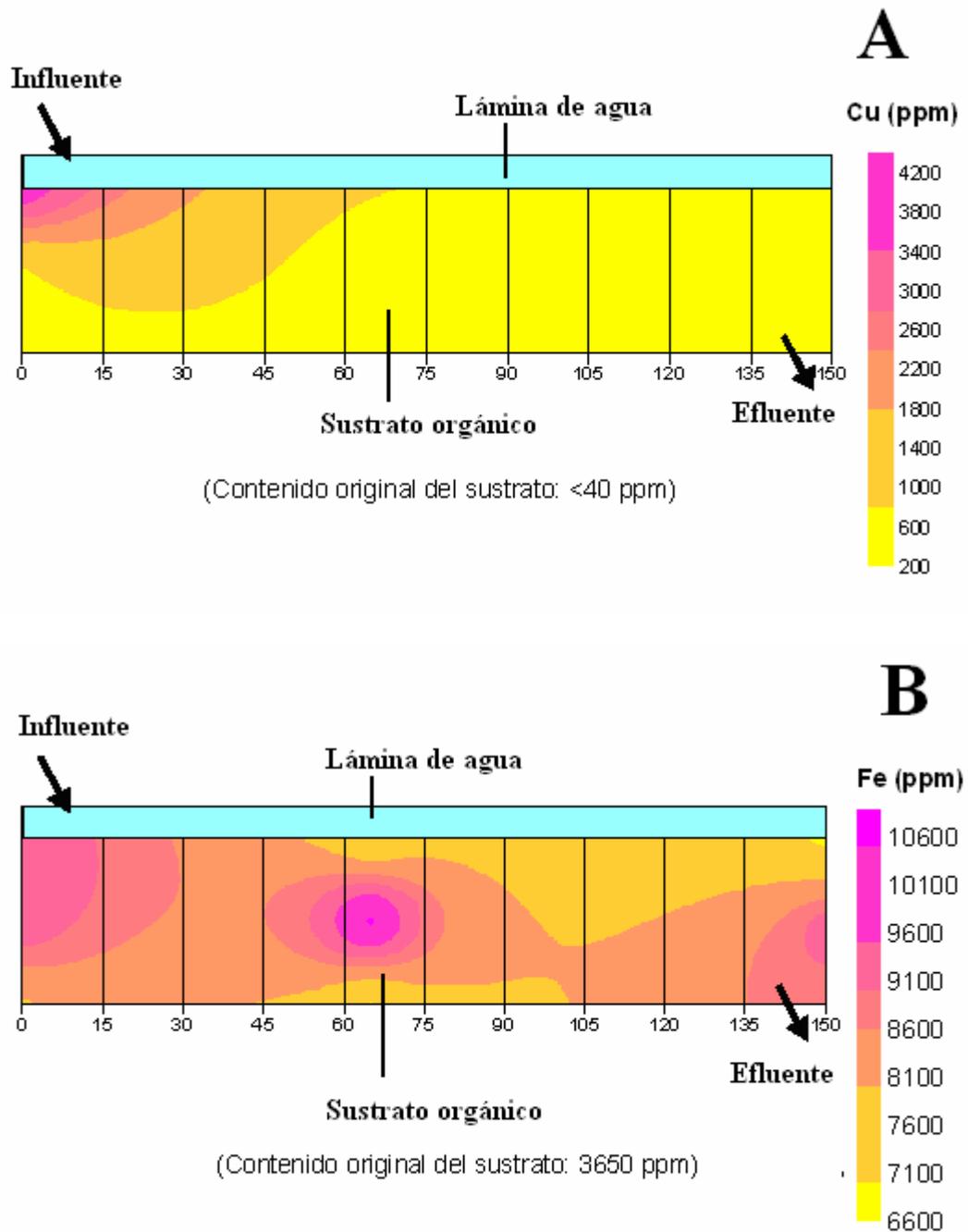


Fig. 62. Representación de la distribución del contenido en cobre (a) y hierro (b) en el sustrato del humedal de laboratorio, a lo largo de una sección transversal.

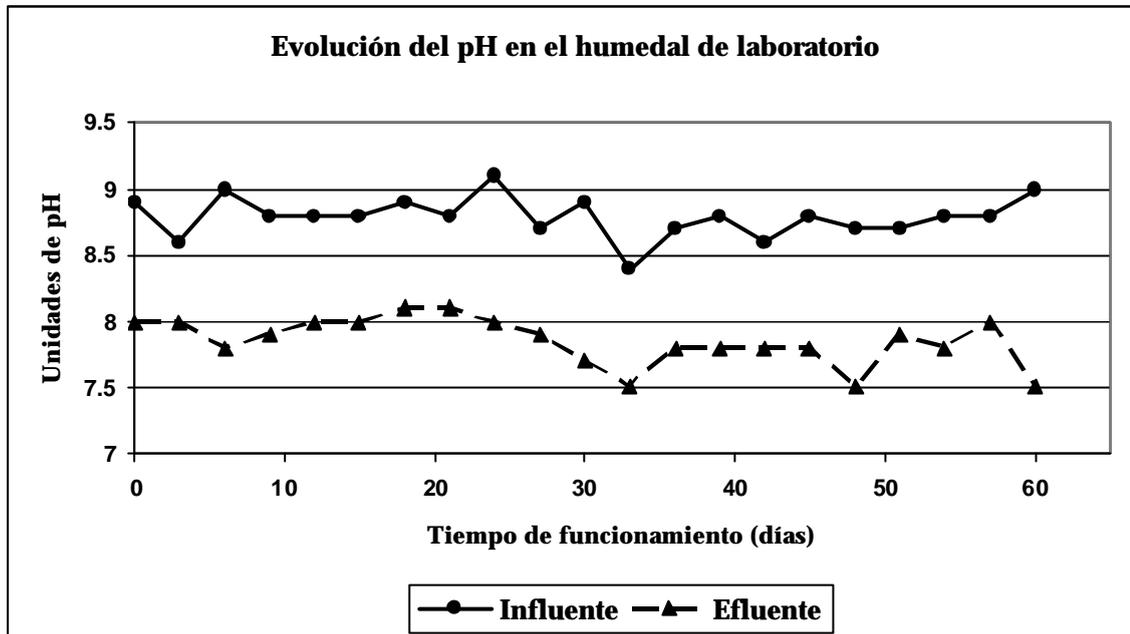


Fig. 63. Evolución temporal del pH de influente y efluente del humedal de laboratorio.

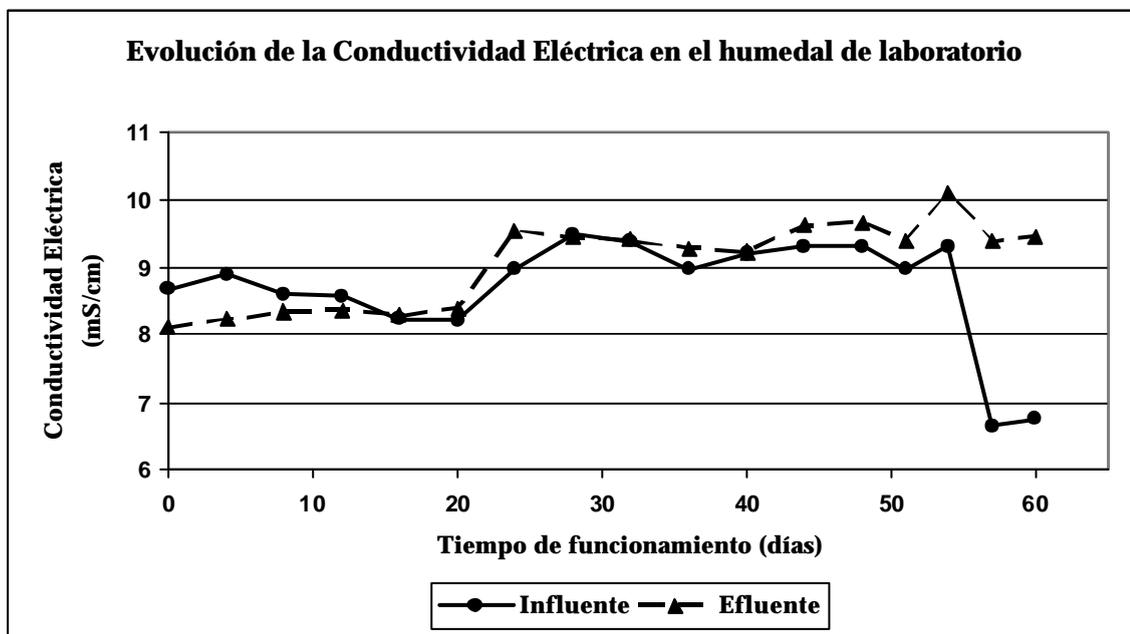


Fig. 64. Evolución temporal de la conductividad eléctrica de influente y efluente del humedal de laboratorio

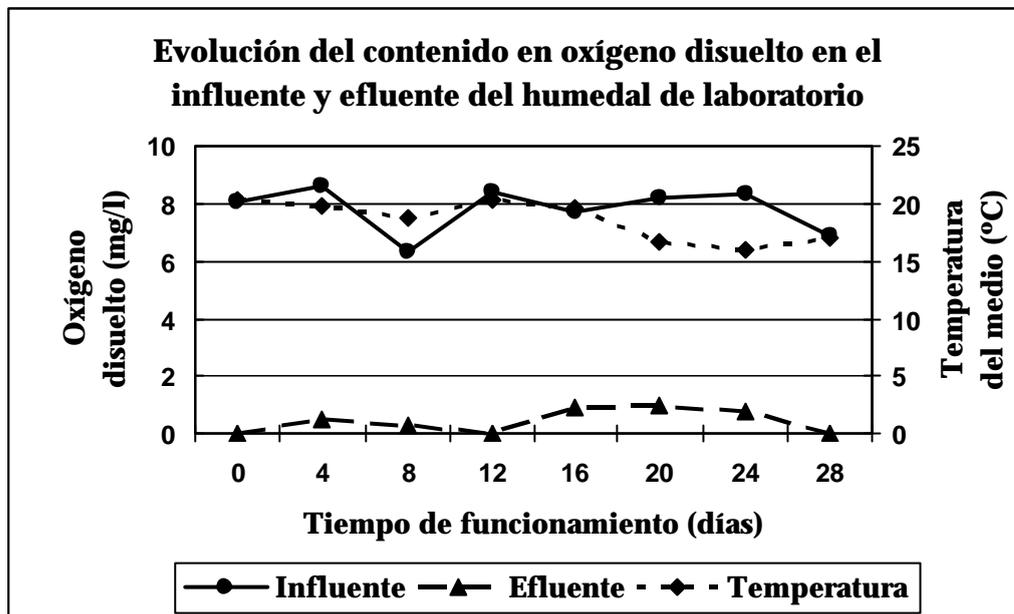


Fig. 65. Evolución temporal del oxígeno disuelto en el influente y en el efluente del humedal de laboratorio. En el eje secundario, la temperatura del medio (laboratorio)

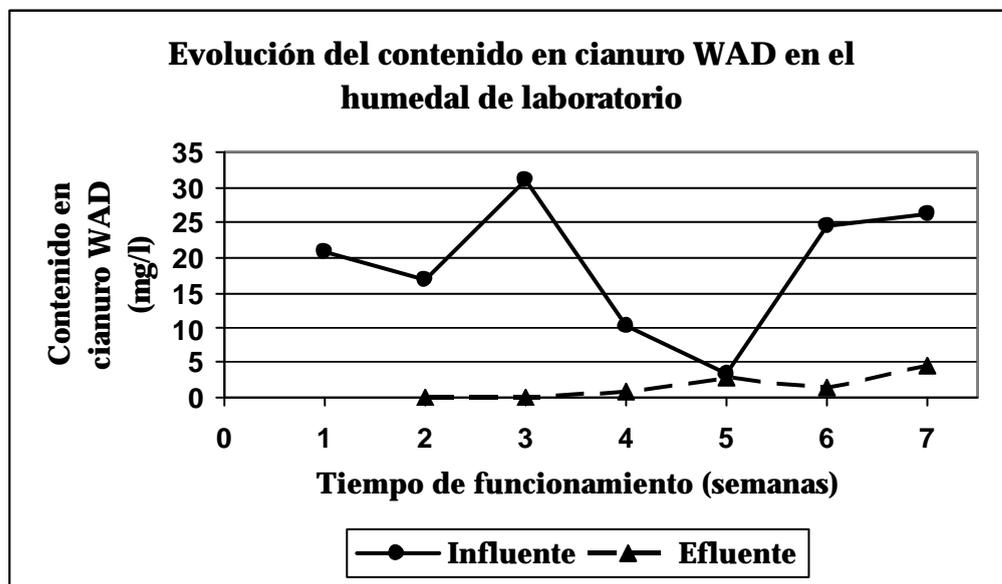


Fig. 66. Evolución temporal del contenido en cianuro WAD en el influente y en el efluente del humedal de laboratorio

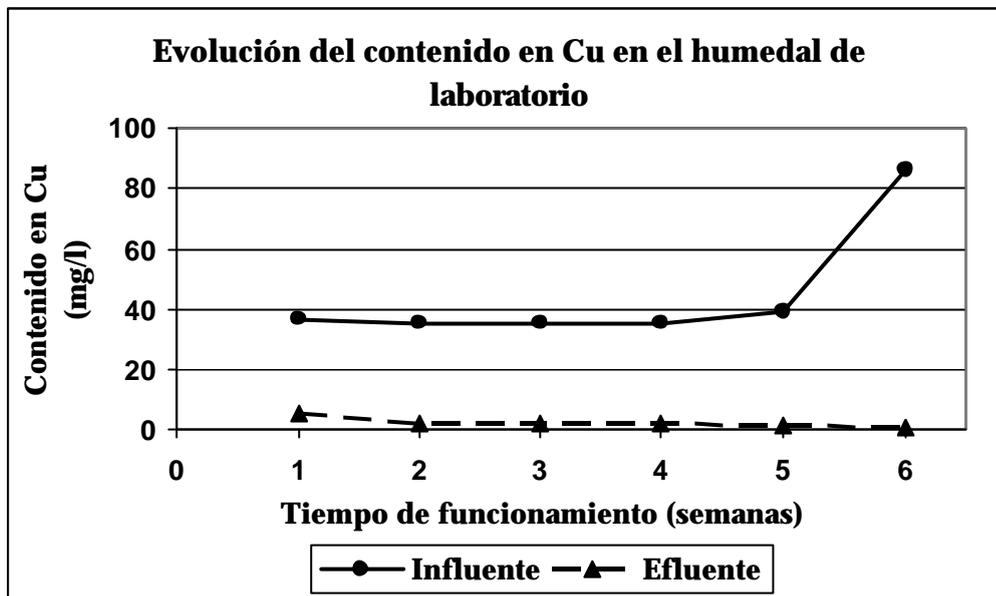


Fig. 67. Evolución temporal del contenido en cobre en el influente y en el efluente del humedal de laboratorio

Conclusiones:

Se ha podido observar como en el humedal de laboratorio se crean zonas preferenciales de precipitación-eliminación, deducido a partir de las variaciones locales tanto del pH como de la conductividad eléctrica. Es razonable pensar que los incrementos de conductividad pueden deberse a una posible lixiviación de las fases minerales del sustrato de relleno del humedal, coincidiendo con valores más bajos de pH (condiciones más favorables).

Se ha realizado un ensayo con un trazador (fluoresceína) para comparar los tiempos de residencia (teórico y real) de la solución en el interior del sistema ensayado. Al principio del capítulo se calculaba el tiempo de residencia teórico, que resultaba ser de 168 horas; el colorante empleado ha puesto de manifiesto que la mayor parte del volumen de sustrato es ineficaz, pues la solución no circula a través de él, siendo el tiempo de residencia real, en las condiciones de operación, de unas 7 horas.



Dada la elevada eficacia del sistema en la eliminación de compuestos cianurados disociables en ácidos débiles (90,36%), estos procesos pueden resultar atractivos para su implementación, al menos en estos rangos de concentraciones (decenas de ppm). La legislación vigente indica que, para poder verter a cauce público, la concentración máxima permitida de cianuro total (TCN) es de 0,05 mg/l. En las condiciones de operación que se ha referido, no se alcanza dicha concentración; aunque sí en algún caso concreto (para el cianuro WAD, al menos), no como valor medio del efluente. Para alcanzar mayores tasas de eliminación se sugiere un mayor tiempo de residencia, aunque parece difícil alcanzar valores tan bajos sin tratamientos de base química. Así, una tendencia acertada podría ser la aplicación combinada de tratamientos pasivos a soluciones cianuradas como un tratamiento barato, cómodo y eficaz, junto con otra fase de tratamiento activo para alcanzar así límites de vertido.

Durante la eliminación del cianuro WAD en el humedal de laboratorio cabe pensar que actúan los siguientes procesos:

Anaerobios:

- Formación de complejos cianurados insolubles,
- Precipitación de complejos cianurados,
- Formación de cianatos, tiocianatos amoníaco y nitratos y
- Adsorción por las fases minerales del sustrato.

Aerobios:

- Volatilización del ácido cianhídrico,
- Oxidación de cianuro libre y compuestos cianurados al contacto con el aire y
- Degradación fotolítica.



En lo referente al cobre, la eliminación es muy buena, aunque en cierta medida, esperable: es bien conocido de trabajos anteriores con aguas de mina con importantes niveles de cobre, que este metal queda muy bien retenido en los sustratos de los sistemas (Ordoñez, 1999; Loredó *et al.*, 1999; Pretorius y Linder, 2001). La eliminación del Cu es debida principalmente a procesos de precipitación y adsorción en las fases minerales del sustrato. Se ha observado, en experimentos anteriores, que las especies vegetales (*Typha latifolia*) plantadas llegan a acumular hasta 3100 ppm de Cu en sus tejidos, lo cual supone una vía de eliminación de cobre muy importante (ver figura 61.B). Además se ha comprobado que el 80% del Cu queda retenido preferentemente en la raíz y el rizoma. Con respecto a este metal, con un sistema humedal real que funcionase análogamente al ensayado en laboratorio, se alcanzaría el límite legal de vertido a aguas continentales (para este elemento) que es de 5 mg/l.

La absorción de metales en general en los tejidos de las plantas es muy notable, siendo capaces de concentrar varias veces su concentración inicial. En este caso, las plantas analizadas han incrementado su concentración inicial de Cu, Fe y Pb 32, 4 y 2 veces respectivamente, siendo retenidos principalmente en la parte radicular. En el caso del mercurio (que se llega a concentrar 12 veces), el metal se concentra preferentemente en la flor.



7. SISTEMA DE TRATAMIENTO PASIVO “IN-SITU” A ESCALA PILOTO

Tras el análisis de las conclusiones derivadas de los experimentos de laboratorio (ver capítulo anterior) se procedió al diseño de un sistema pasivo a escala piloto, en las instalaciones de una mina local, al lado de la balsa de estériles de la misma.

Antes de la descripción de los componentes del sistema, se realizará un breve repaso, de forma resumida, de los factores generales a tener en cuenta en el diseño de un humedal construido, independientemente del contaminante.

7.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN

Para optimizar los resultados del tratamiento y minimizar el riesgo de fracaso, es conveniente seguir un esquema metodológico de trabajo que tome en consideración todos los factores que pueden influir en la selección del sistema, el dimensionamiento y el diseño, así como en sus necesidades de mantenimiento y control.

7.1.1. Datos necesarios para el diseño de un sistema pasivo

Las principales fases que deben ser desarrolladas en el proyecto de un sistema de tratamiento pasivo son las siguientes:

Definición de los objetivos del tratamiento

Antes de desarrollar las posibilidades del tratamiento es importante fijar los objetivos finales de calidad que se pretenden, en función de parámetros como el pH, concentración de determinados iones y de los contaminantes objeto de estudio, etc. Estos objetivos se establecen generalmente en función de la



normativa de aguas vigente, o bien en términos de porcentaje de descontaminación o de reducción de los parámetros que se consideren más significativos con respecto a su situación inicial.

Caracterización del residuo a tratar y de la zona de actuación

El objetivo es en este caso tener un conocimiento profundo sobre el caudal medio de solución a tratar, su variabilidad a lo largo del año hidrológico, así como de la composición química de la misma, al menos con respecto a los principales elementos que se pretende eliminar y aquellos compuestos que puedan condicionar las posibilidades de tratamiento.

Selección del tiempo de retención de la solución en el sistema

Es un factor crítico, ya que tiempos de retención (generalmente denominados en estos sistemas “tiempos de residencia”) demasiado cortos pueden inhibir la degradación de algunos contaminantes, mientras que tiempos de retención excesivamente largos pueden dar lugar a un estancamiento.

Definición de la secuencia de tratamiento y selección de los sistemas

Suele ser necesaria la aplicación de medidas de pre y/o postratamiento en la mayoría de los sistemas, actuando cada uno de ellos con mayor eficacia sobre alguno o algunos de los aspectos de la descontaminación. Para optimizar el tratamiento es preferible, por tanto, utilizar los distintos sistemas de forma combinada y secuencial, incluyendo unidades de pretratamiento, tratamiento y postratamiento (ver apartado 4.2.5).



Dimensionamiento

Una vez decidida la secuencia de tratamiento, el siguiente paso es dimensionar las distintas unidades que lo componen, aplicando los criterios de dimensionamiento que resulten más adecuados en función del tipo de solución y de los objetivos que se hayan definido para el tratamiento; esto suele hacerse considerando criterios de eliminación del contaminante y/o contaminantes oportunos que se pueden encontrar, en la mayoría de los casos en la bibliografía especializada. Recopilaciones actualizadas y rigurosas de factores de diseño se pueden encontrar en Watzlaf *et al.* (2004), PIRAMID Consortium (2003) y Younger *et al.* (2002).

Seguimiento y control

Es conveniente contrastar los resultados obtenidos con las expectativas del tratamiento sobre las que se haya basado el diseño del sistema, para verificar su adecuado funcionamiento y detectar posibles fallos y/o cambios en la composición química o caudal de solución a tratar. Para ello, deben tomarse muestras de agua/solución en puntos representativos (dentro del sistema) y proceder a su análisis, siempre que sea posible, mediante métodos analíticos normalizados. Como mínimo, deberían situarse puntos de toma de muestra a la entrada y a la salida de cada una de las unidades que componen la secuencia de tratamiento y continuar este seguimiento durante al menos un año hidrológico.

7.1.2. Planteamiento y planificación

Como se ha apuntado anteriormente, existe una cantidad relativamente extensa de bibliografía relacionada con los sistemas de tratamiento pasivo (y en particular, sistemas humedales), especialmente para aguas residuales, domésticas, de tormenta, efluentes industriales y también para aguas de drenaje de mina, siendo



en la mayoría de los casos éstas de carácter ácido. A pesar de ser una tecnología moderna, se dispone, pues de bastantes criterios y resultados que permitan planificar la construcción de nuevos sistemas pasivos en general y sistemas humedales en particular, con unas ciertas garantías de funcionamiento eficiente. Sin embargo, para el caso que ahora nos ocupa, la aplicación de ésta tecnología a soluciones de procesos hidrometalúrgicos de naturaleza básica (alcalina), con cantidades importantes de sulfatos, nitratos y donde los contaminantes objeto de estudio son compuestos cianurados, la bibliografía es prácticamente inexistente, lo que ha supuesto un importante hándicap para la realización del presente trabajo.

El diseño y dimensionamiento de un sistema pasivo que pueda resolver la problemática planteada mediante el cumplimiento de los objetivos propuestos, es el fin último de este trabajo, en tanto en cuanto lo que se pretende es obtener parámetros de diseño que permitan la construcción de un nuevo sistema a mayor escala, si se cree adecuado, para el tratamiento del efluente. En el diseño de un sistema pasivo será de gran importancia la elección del tamaño del mismo dado que, para una solución dada, el tamaño va a definir el caudal de trabajo (y/o viceversa). Tanto el tamaño del sistema como su diseño dependerán, fundamentalmente, del volumen de solución a tratar y de las características de la misma, así como de las condiciones ambientales de la zona.

7.1.3. Evaluación y selección del lugar de ubicación

Como se ha visto en la introducción del presente capítulo, se han llevado a cabo en este estudio una serie de ensayos de laboratorio (Capítulo 6) en base a cuyos resultados se pretende diseñar un sistema pasivo a escala piloto. En el punto siguiente, se resumen las eficiencias de los sistemas ensayados en el laboratorio para la eliminación de especies cianuradas. El sistema más eficaz (al menos, para



el cianuro WAD) ha sido el humedal de laboratorio, por lo que en el sistema piloto se implementó una unidad que funcione como humedal. Cabe entonces en este apartado hacer unas consideraciones generales a cerca de uno de los factores clave en la implementación de sistemas humedales: la selección del lugar de ubicación. Existen una serie de factores que deben ser considerados para evaluar y seleccionar de forma adecuada el lugar de ubicación del humedal construido. Estos factores incluyen la topografía, las características del terreno y la disponibilidad de éste, el riesgo de inundación, el clima y los factores hidrológicos (Metcalf y Eddy, 1991).

La topografía

Se prefieren pendientes suaves y uniformes ya que tanto la mayoría de los sistemas se diseñan y construyen con celdas niveladas de pequeña pendiente.

Aunque las celdas pueden ser construidas en lugares con pendientes más elevadas o irregulares, el movimiento de tierras requerido será mayor, lo que afectará al coste total de construcción del sistema. Por eso las pendientes de los lugares seleccionados para la ubicación de humedales construidos suelen ser menores del 5%.

La permeabilidad del terreno

En general la infiltración de la solución contaminada al suelo se evita disponiendo en la base y laterales de las celdas una lámina de material artificial impermeable como polietileno de alta densidad (PEAD), protegida inferiormente, o en su parte en contacto con el terreno, generalmente con un geotextil. La principal característica del terreno a tener en cuenta es su permeabilidad. Los suelos con una permeabilidad entre 10^{-6} y 10^{-7} m/s son los más aconsejables, para



evitar la migración vertical de las pérdidas por percolación a través del terreno, que hipotéticamente se pudieran producir por rotura de la lámina de polietileno. En cuanto al tipo de sustrato a utilizar como medio depurador (sustrato del humedal), los suelos de tipo arenoso son demasiado permeables para sustentar la vegetación del humedal (a menos que exista una capa restrictiva en el suelo que consiga mantener una posición alta del nivel de agua subterránea, en el caso de que no exista impermeabilización); los de tipo arcilloso, si bien son aptos para el establecimiento de vegetación, pueden resultar fatales por su reducida permeabilidad.

El nivel freático debería estar a un mínimo de 0,3-0,6 m por debajo de la cota base del humedal para que, en caso de que se produjese alguna fuga del fluido fuera del sistema, hubiese una distancia suficiente de tratamiento de cualquier infiltración que pudiese alcanzar el agua subterránea.

Riesgo de inundación

En general, el humedal construido deberá situarse fuera de las llanuras de inundación, o bien deberá proveérsele de sistemas de protección frente a posibles inundaciones para evitarle daños o arrastres de los materiales que lo componen.

El clima

El funcionamiento de los humedales construidos es mejor en climas templados, aunque su funcionamiento en climas fríos también es posible. El comportamiento del sistema depende de la temperatura y de los objetivos de tratamiento; como los mecanismos principales de dicho tratamiento son principalmente biológicos, dependen en gran medida de la temperatura, por ello en invierno el rendimiento será inferior al obtenido en verano. De todos modos,



existen humedales operando correctamente en climas fríos (Canadá, Inglaterra, Suecia,...) con unas temperaturas medias en las soluciones a tratar en torno a los 3°C.

Factores hidrológicos

El funcionamiento de cualquier humedal construido depende, además de otros factores, de los factores hidrológicos. La precipitación, la infiltración, la evapotranspiración, la carga hidráulica y la profundidad del agua pueden afectar a la eliminación de la materia orgánica, los nutrientes, los metales, etc., no sólo por la alteración del tiempo de retención sino también por la concentración o dilución de estos constituyentes en el agua. Por ello ha de realizarse un balance hidrológico para diseñar adecuadamente el humedal de tratamiento, puesto que los cambios en el tiempo de retención o en el volumen de agua pueden afectar significativamente al comportamiento del sistema.

Como se ha visto, el balance del caudal de agua en un humedal construido puede expresarse como:

$$Q_0 = Q_i + P - ETP$$

donde: Q_i : caudal de solución a tratar en la entrada, Q_o : caudal de solución a tratar en la salida, P : precipitación, y ETP : evapotranspiración real, que se puede calcular, por ejemplo, mediante fórmulas empíricas como la de Thornwaite, o la de L. Turc (en este caso, la ETP es anual, luego también deberían serlo el resto de parámetros de la expresión anterior):

$$ETR = \frac{P}{\sqrt{0,9 + \frac{P^2}{L^2}}}$$

donde P es la precipitación (mm/año) y L viene dado por la expresión:
 $L = 300 + 25 \cdot t + 0,05 \cdot t^2$; siendo t la temperatura media anual en °C.



La infiltración o la posible entrada de agua subterránea no se incluyen en la ecuación anterior al considerar que la base del humedal es impermeable. La precipitación y la evapotranspiración pueden estimarse a partir de datos climáticos históricos. La escorrentía superficial en general no se considera, ya que se impedirá su entrada al sistema mediante diques o canales perimetrales. En caso de que el humedal funcione con una profundidad de agua constante se tendrá: $dV/dt = 0$. Conocido el valor del caudal influente puede determinarse el caudal de agua en la salida del humedal. Para mayor detalle sobre la hidráulica de los humedales, ver 4.3.4.

Además de los factores vistos anteriormente, la idoneidad de un lugar para la ubicación de un humedal construido dependerá también de (Moshiri, 1993):

- los impactos culturales y socioeconómicos,
- el paisaje de los alrededores,
- el que se trate de un hábitat protegido,
- el uso que se le haya dado hasta entonces al terreno y
- los impactos potenciales en la seguridad y en la salud de las personas.

7.1.4. Diseño del sistema pasivo construido

En base a los resultados de los ensayos descritos en el capítulo anterior, se procedió al diseño de un sistema pasivo a escala piloto para el tratamiento del agua de un proceso de cianuración (ver figura 9). En la siguiente tabla (9) se resumen los rangos de variación de las eficiencias de los sistemas ensayados en laboratorio:



Experiencia	% de eliminación de cianuro WAD
Celdas aerobias	50-65%
Cascada de oxidación simple	80%
Cascada de oxidación con recirculación	65-75%
Columnas anaerobias	40-65%
Humedal de laboratorio	90%

Tabla 9. Resumen de las eficiencias de los sistemas probados en laboratorio para la eliminación del cianuro.

Así, para la depuración de las aguas procedentes del tratamiento de cianuración, se propone el siguiente diseño de humedal construido, según se esquematiza en la figura (68):

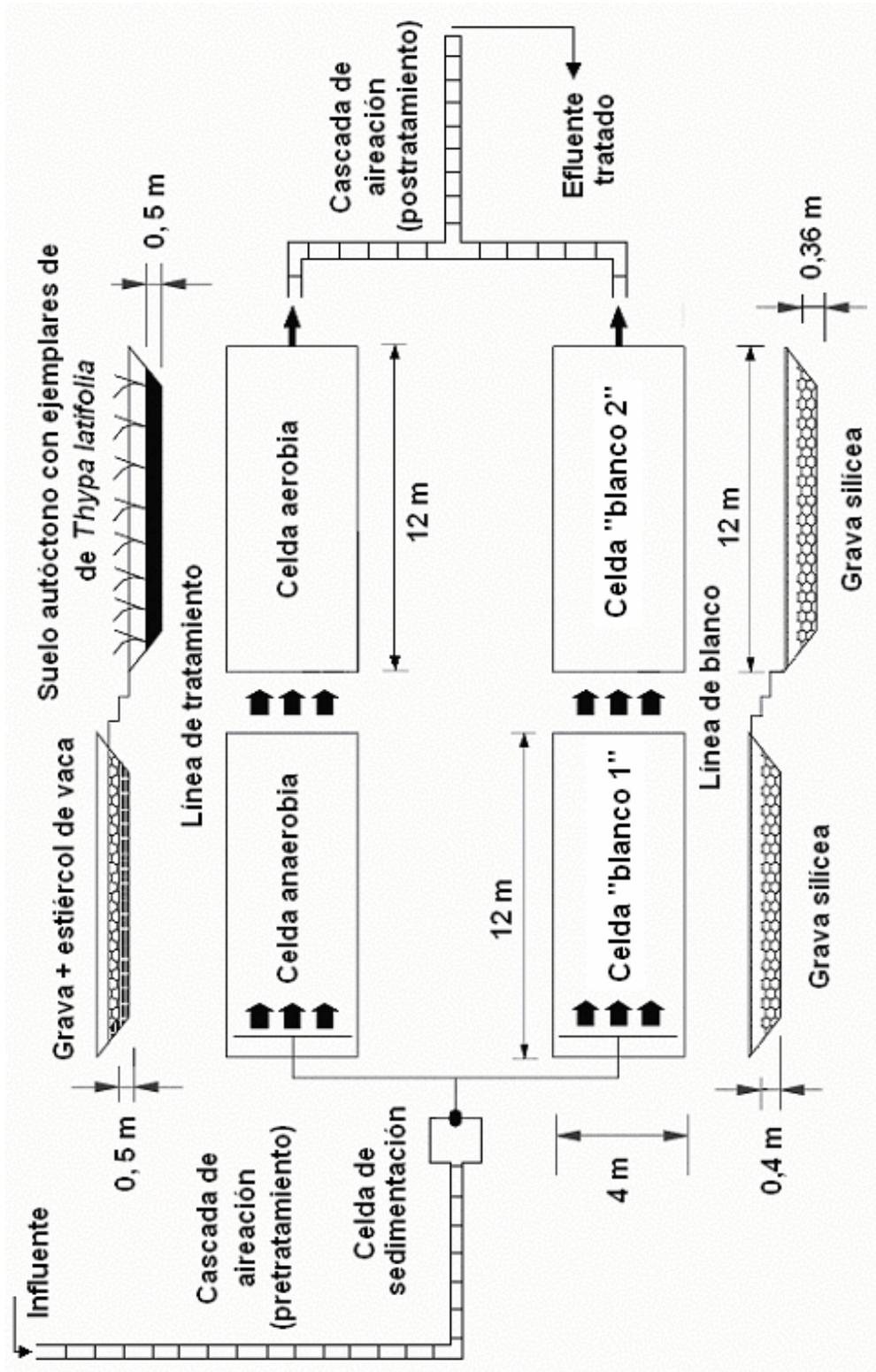


Fig. 68. Representación esquemática del propuesto para el humedal piloto. Todas las medidas indicadas en la figura anterior están expresadas en metros.



A continuación se pasa a detallar cada una de las unidades del sistema:

1. Pretratamiento: Cascada de aireación

Se propone como pretratamiento, muy indicado en este caso particular, la implementación de una cascada de aireación que sirva como conducción de la solución residual desde la planta de tratamiento hacia el humedal con el fin de promover la aireación del agua, lo que favorecerá su oxidación de forma natural y potenciará el desarrollo de procesos de volatilización mediante un descenso del pH de la solución (al entrar en contacto con el CO₂ del aire y producirse su hidrólisis, proceso que libera protones), mecanismos ambos de degradación natural. Esta cascada consiste en un conducto en suave pendiente, de forma que el fluido pueda descender lentamente por gravedad.

Su longitud total es de 30 metros (el máximo disponible para maximizar el tiempo de contacto del agua con los gases atmosféricos), con un recorrido ligeramente arqueado. Los elementos de construcción (bloques de hormigón, ver figura 69.b) no permiten quiebros en el recorrido, no pudiendo entonces construirse de forma serpenteante. La unidad está construida de tal forma que salva una diferencia de cota de 6 m. Las figuras 69.c y 69.d muestran el aspecto de la cascada de aireación construida.

Según estudios anteriores sobre cascadas de aireación para tratamiento de aguas de mina (Novak, 1994), se sugiere que una cascada de aireación correctamente diseñada será capaz de disolver al menos 50 mg/l de Fe²⁺, para lo cual es necesario disponer de 10 cm de anchura de escalón por cada l/s a tratar (ver apartado 4.2.1). En este caso se cumple sobradamente el criterio (como se verá, se trabajó con pocos l/min de caudal, teniendo el escalón una anchura de 20 cm), aunque las caídas entre pasos son pequeñas (no más de 2 cm). En cualquier caso, como se verá en el apartado 7.2.1, la solución a tratar apenas contiene hierro, luego interesa una buena oxigenación de la misma, pero no especialmente el cumplimiento de criterios basados en la eliminación del hierro.



Fig. 69. Vistas de la cascada de oxidación que actúa como pretratamiento en el sistema pasivo piloto:

Fig. 69.a. Acondicionamiento previo del terreno.

Fig. 69.b. Elementos constructivos de la cascada.

Fig. 69.c. Fase de construcción (vista desde su parte superior).

Fig. 69.d. Cascada de aireación en funcionamiento (vista desde su parte inferior).



2. Celda de paso entre el pretratamiento y el humedal construido

A la salida de la cascada de aireación, se dispone una pequeña balsa de almacenamiento de la solución a descontaminar, antes de su entrada en el sistema de celdas. Esta balsa sirve para la precipitación de los posibles complejos metálicos que se formen durante la aireación, evitando así su depósito sobre la superficie y en el sustrato de las celdas. Además, hace de almacén permanente para la solución antes de su entrada en el sistema, con lo que en su fondo se van depositando los lodos (sólidos en suspensión) decantados que la solución arrastra consigo tras el proceso de detoxificación, evitando así la entrada de éstos en el sistema, lo que sería un claro factor de riesgo, pues dada su granulometría ($D_{80} < 75 \mu\text{m}$), en poco tiempo colmatarían los poros del sustrato y los sistemas de circulación de la solución, haciéndolo(s) inefectivo(s). Tras la puesta en funcionamiento del sistema, aproximadamente una vez al mes fue necesaria la retirada de estos materiales del fondo de la celda. La celda de decantación tiene sección cuadrada, de $1 \cdot 1 \cdot 1 \text{ m}^3$.



Fig. 70. Vistas de la balsa que sirve de distribución del caudal a las dos líneas del sistema.



En la salida de la balsa de almacenamiento se dispone de dos líneas de evacuación de la solución, cuyas características constructivas son similares a las de la cascada de aireación. Por una de las líneas se alimenta el sistema de celdas que funcionan como línea de tratamiento (celda anaerobia y celda aerobia, ver figura 68) y por la otra, otras dos celdas iguales a las anteriores, en línea, rellenas de grava silícea (material que se considera inerte o no reactivo con el cianuro, cualquiera que sea su forma), que se utilizarán como línea de blanco. Esta línea servirá como referencia para evaluar qué tasa de eliminación real del contaminante se obtiene por medio de los sustratos utilizados en la primera línea. Se logra una distribución equitativa del caudal a ambas líneas simplemente por medio de un sistema de rebose rigurosamente nivelado.

Para lograr una distribución homogénea del influente en todo lo ancho de cada una de las celdas, la entrada es a través de una tubería ranurada, en forma de “T” invertida, para conseguir el efecto descrito.

En la figura 70 se ofrece una vista de la balsa de sedimentación-distribución.

3. Humedal construido

Como ya se ha indicado, desde la anterior balsa de almacenamiento, la solución penetra mediante una tubería perforada (figura 72) en el interior del humedal construido. Éste consiste en dos balsas de 4 metros de ancho por 12 de largo, y de 1 metro de profundidad (figura 71.a). La base es aproximadamente horizontal y las paredes se realizaron con un talud medio de unos 45°, para asegurar su estabilidad. Ambas celdas tienen su base y laterales impermeabilizados, para lo que se utilizó una lámina de polietileno de alta densidad (1,9 kg/m²- membrana PEAD de 1,52 mm de grosor, ver figuras 71.b y 71.c). Para evitar perforaciones en dicha membrana, se dispuso entre ésta y el



terreno una capa de unos pocos centímetros de arena cubierta con geotextil (figura 71.d), habiendo eliminado previamente del fondo de las celdas rocas, raíces y cualquier otro elemento que pudiera causar la rotura de la lámina impermeable. En cualquier caso, el sustrato sobre el que se construyó el sistema son unas arcillas rojizas muy impermeables.

La lámina de polietileno con la que se impermeabilizaron las celdas se extendió aproximadamente un metro más sobre la superficie del terreno, una vez que la base y los laterales fueron totalmente cubiertos. Sobre esta superficie se construyeron unos pequeños diques de arcilla, con el propósito de evitar la entrada de agua de escorrentía a las celdas, desde sus laterales. Además, en el recinto donde se establecieron las celdas se construyó un canal perimetral con el mismo fin (ver figura 75.c).

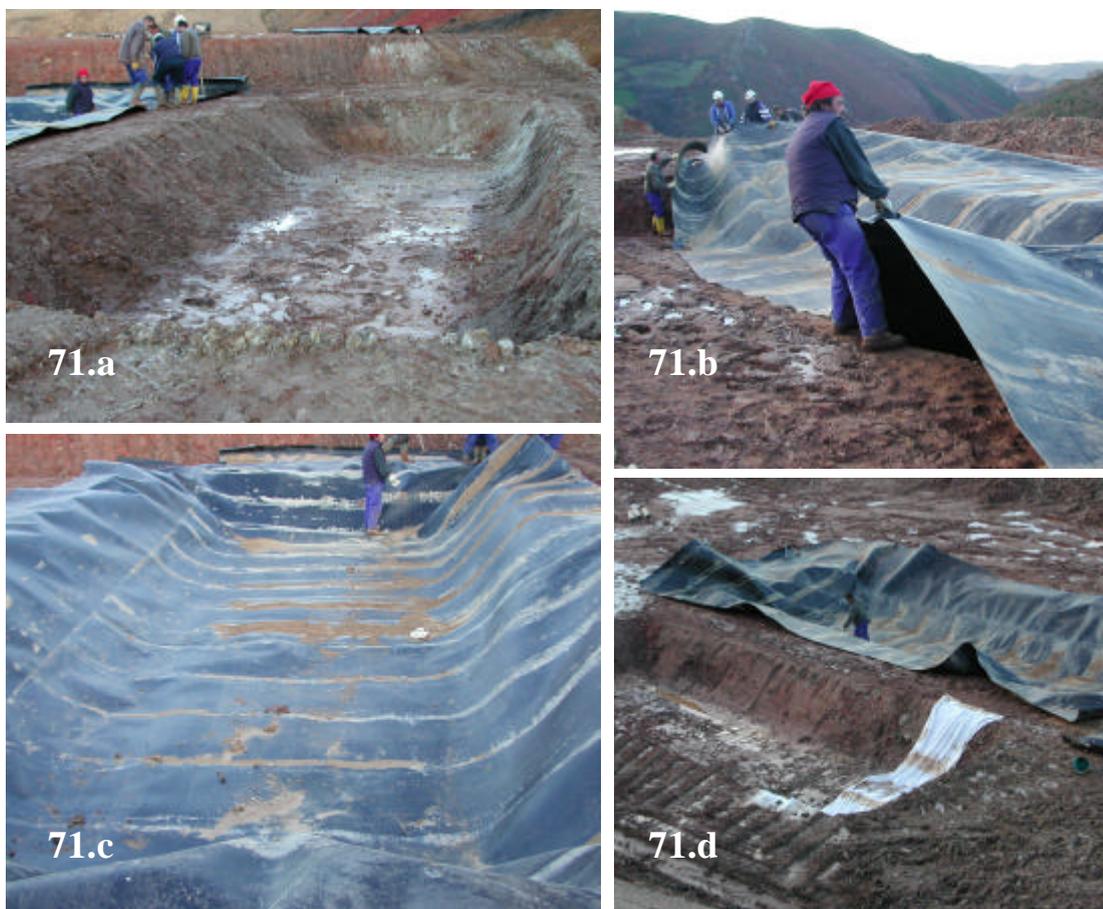


Fig. 71. Detalles de la construcción de las celdas del sistema.

Fig. 71.a. Excavación para las celdas

Fig. 71.b. y 71.c. Colocación del material impermeable (lámina PEAD)

Fig. 71.d. Detalle del geotextil de protección



Fig. 72. Detalle del tubo perforado de alimentación a las celdas, cuya función es repartir el caudal de manera uniforme en toda la amplitud de la celda.



3.1. Primera unidad: celda anaerobia

Los sustratos ricos en materia orgánica (como la turba) son especialmente efectivos debido a su gran capacidad de intercambio iónico, favoreciendo así la eliminación de metales y otros contaminantes si se usan como sustrato purificador de una solución contaminada. Se suelen utilizar con este fin materiales orgánicos que aseguren una liberación lenta del carbono, para prolongar al máximo la reserva de nutrientes (ver apartado 4.2.3). Así, los materiales susceptibles de ser utilizados son muy variados: compost de residuos sólidos urbanos o de residuos agrícolas, estiércol de distintos animales (caballo, vaca, oveja,...), paja y heno, lodos compostados de depuradora, etc. Prácticamente es válido cualquier material que tenga alto contenido en materia orgánica oxidable.

Así, se construyó esta primera celda de 12 (largo) x 4 (ancho) m x 1 (profundidad). Como relleno se utilizó una mezcla de estiércol de vaca y grava silícea molida, en cuatro capas alternativas de 10-15 cm (en total 50 cm de sustrato) en proporción 1:1 en volumen (figura 73). La entrada al sistema desde la balsa anterior, como se ha apuntado, se produce a través de una tubería perforada, que obliga a la solución a entrar por el fondo de la celda, favoreciendo las condiciones anóxicas. Una de las medidas básicas para favorecer la circulación subsuperficial del agua es utilizar en el relleno una mezcla de materiales (como se ha hecho) que asegure una adecuada conductividad hidráulica y que minimice el riesgo de compactación, lo que induciría la circulación laminar de la solución sobre el relleno o según caminos preferenciales que harían reducir el tiempo de residencia dentro del sistema. Es frecuente que las partículas de material orgánico taponen las perforaciones de las tuberías: para prevenir este taponamiento, se protegió el exterior inmediato a la tubería con grava silícea evitando así el contacto directo de aquella con el sustrato.

La porosidad de la mezcla utilizada como relleno, medida en laboratorio, resultó ser del 35%. En el apartado 7.2.3 se detallarán los caudales de trabajo y el



tiempo de residencia. Respecto a los criterios de dimensionamiento de celdas anaerobias con rellenos orgánicos basados en el tiempo de residencia, se ha establecido experimentalmente que la eficacia del tratamiento se incrementa de forma directamente proporcional al tiempo de residencia, cuyo punto óptimo se sitúa en torno a las 12-14 horas (aunque depende en gran medida de la calidad del influente), tiempo a partir del cual la calidad del agua no cambia de forma apreciable (Younger *et al.*, 2002).

La composición química del agua no impone limitaciones para la utilización de este sistema de tratamiento. Es adecuado tanto para aguas netamente ácidas como para aguas netamente alcalinas y admite un alto contenido en cationes metálicos y en oxígeno disuelto, al menos teóricamente (Watzlaf, 1998).

Las necesidades de pretratamiento se reducen a la decantación de los sólidos en suspensión para evitar que se introduzcan en la balsa, donde podrían ocasionar una disminución de la permeabilidad del sustrato al colmatar sus poros. En el caso que presentamos, los sólidos en suspensión se depositan en la balsa de decantación situada entre la cascada de aireación y la balsa orgánica. El postratamiento también va de acuerdo con el diseño que se ha propuesto: es deseable instalar a la salida de las balsas orgánicas una nueva balsa de decantación y recogida de precipitados, o bien una serie de celdas aerobias para completar el tratamiento mediante procesos de oxidación e hidrólisis.



Fig 73. Vistas de la primera celda (anaerobia) del tratamiento:
Fig 73.a. Detalle de las capas de relleno: estiércol (superior) y grava (inferior)
Fig 73.b. Proceso de llenado de la celda
Fig 73.c. Detalle de la celda, una vez rellena
Fig 73.d. Celda anaerobia en funcionamiento

3.2. Segunda unidad: celda aerobia.

Esta segunda balsa es en dimensiones exactamente igual a la anterior: el relleno, por el contrario, es suelo autóctono (ver 7.2.1) con una fracción importante de cantos silíceos tamaño grava. El conjunto presenta una porosidad del 33% y un espesor, al igual que en el caso anterior, de 50 cm. No es necesario utilizar en este caso como sustrato materiales con alto contenido en materia



orgánica: puede utilizarse prácticamente cualquier material, siempre que sea adecuado para el crecimiento de las plantas y no contenga minerales reactivos. La entrada es similar a la balsa anterior: desde el rebose de aquélla, un tubo subterráneo de 15 m conduce la solución hasta ésta (ver figura 74), de forma que el efluente de la primera celda es el influente de la segunda. La salida es también por rebose, quedando esta segunda balsa en operación con una lámina de agua de a lo sumo 10-15 cm para evitar la aparición de zonas reductoras y crear condiciones adecuadas para el arraigo y desarrollo de las plantas que, como veremos, colonizaron rápidamente la celda (ver figura 74).

En cuanto a la circulación de la solución, se debe asegurar que ésta circule a baja velocidad y preferentemente, por la superficie, hacer efectivo el tiempo de residencia (tiempo que permanece el agua en el interior de la celda) y maximizar la superficie de contacto de la lámina de agua con el aire, para favorecer la entrada de oxígeno por difusión y promocionar así la consiguiente volatilización del HCN, además de la degradación fotolítica. En las celdas aerobias se busca promover la oxidación e hidrólisis del contaminante, catalizada por bacterias para el tratamiento de las soluciones, y su diseño busca crear condiciones idóneas para la actividad de las bacterias oxidantes. En cualquier caso, y a pesar de la denominación como aerobia de esta celda, es obvio que en ella coexistirán condiciones aerobias y anaerobias.

Actualmente, las espadañas (*Thypha latifolia*) forman la base de la vegetación en la mayoría de los humedales que se construyen. Como acompañantes se ha comprobado que dan buen resultado otras plantas palustres como los carrizos (*Phragmites sp.*), diversos tipos de juncos (*Juncus sp.*, *Scirpus holoschoenus*) y el falso lirio (*Iris pseudocorus*), que también son resistentes a condiciones anómalas de pH y poseen alta capacidad de regeneración (Younger *et al.*, 2002). Algunas de las ventajas adicionales que supone la introducción de especies vegetales son:



- Las raíces emergentes, al respirar, emiten oxígeno, creando en la rizosfera un ambiente saturado en este elemento y oxigenando los precipitados que se depositan en el fondo de la celda.
- El detritus orgánico y el carbono expulsado por las plantas durante la función clorofílica proporcionan abundante alimento a las bacterias oxidantes.
- La presencia de vegetación intensifica la actividad bacteriana y favorece la eliminación de flóculos de hierro del agua y el consiguiente asentamiento de los precipitados.
- Los tallos y hojas de las plantas diversifican las líneas de drenaje y ayudan a evitar la canalización del agua por caminos preferentes.
- La vegetación puede, además, incrementar y mantener la conductividad hidráulica del medio ya que, mientras las raíces y rizomas crecen, alteran y esponjan el medio, incrementando su porosidad, y su penetración en éste puede permitir un movimiento del fluido más efectivo en la rizosfera. La vegetación también elimina algunos nutrientes por asimilación.

Sobre la superficie del sustrato se procedió a plantar, en época estival, 160 ejemplares de *Typha latifolia* (espadaña), resultando entonces una densidad de 3,3 ejemplares/m². Se seleccionó esta especie por el buen comportamiento demostrado en las experiencias de laboratorio (ver apartado 6.5), por ser la única recomendada en la literatura específica para altitudes superiores a 500 m (en este caso, nos encontraríamos en este límite; la otra especie sugerida en trabajos anteriores, el *Phragmites australis*, solamente crece bien hasta 400 m) y porque la lámina de agua ideal para su desarrollo coincide con la de trabajo (en torno a 15 cm). Además, esta planta presenta las ventajas de que está disponible en abundancia en nuestra región, de forma natural, resiste muy bien el transplante, se propaga rápidamente y es tolerante a condiciones de agua muy agresivas (Hedin y



Nairn, 1993): vive en temperaturas medias entre 10 y 30°C, y acepta alimentación de soluciones con una salinidad de hasta 30 ppm y con un pH entre 3,5 y 10. La plantación se llevó a cabo en el mes de septiembre de 2003 y la celda se mantuvo inundada con agua dulce (procedente de los bombes de los sondeos de exploración de la explotación) hasta la puesta en funcionamiento del sistema.

Como limitaciones de esta unidad se puede apuntar que si el contenido en metales es muy elevado (como sucede en algunas aguas de mina de minería metálica) las aguas pueden resultar tóxicas para las plantas y ocasionar su muerte a corto plazo: en estos casos es preferible utilizar los humedales únicamente como sistema de postratamiento, de manera que el contenido en metales del agua ya se haya reducido antes de introducirla en ellas. Nótese que esta recomendación va en la línea del diseño de humedal que se propone.

El método de plantación que proporciona mejores resultados, y fue el empleado en el caso que nos ocupa, es el realizado a partir de plantas de raíz desnuda, pues así se obtiene un desarrollo más rápido de la cubierta vegetal. Todas las unidades situadas en el humedal se seleccionaron de tal forma que estuvieran en buenas condiciones y libres de insectos. La recolección tuvo lugar en una laguna cercana, donde se almacena el agua de escorrentía de las labores mineras.



*Fig 74. Vistas de la segunda celda (aerobia) del tratamiento:
Fig 74.a y 74.b. Detalles de la conducción de la solución desde la primera celda a la segunda.
Fig 74.c. Humedal natural donde fueron recolectados los ejemplares de *Thypha latifolia* plantados en la celda del sistema.
Fig 74.d. Disposición final de la celda, tras el transplante.*

Como uno de los factores que pueden limitar la eficacia de este sistema de tratamiento es la disponibilidad de oxígeno, es conveniente incorporar mecanismos de aireación para oxigenar el agua antes de introducirla en las celdas y reponer el oxígeno consumido en procesos anteriores. En el caso del humedal que se define, la aireación de la solución previa a su introducción en el sistema es



especialmente necesaria, al incluir el diseño un pretratamiento en ambiente más o menos anaerobio (balsa orgánica). Así, la alimentación a esta celda desde la anterior se lleva a cabo a través de una tubería plástica, como se veía en la figura anterior: desde esta tubería se deja caer libremente la solución una cierta distancia hasta un embudo de gran tamaño, que la canaliza a la parte inferior de sustrato, por medio de nuevo de una tubería perforada.

4. Postratamiento: Cascada de aireación

Además, se propone como postratamiento (tras esta segunda celda) el paso del agua por una nueva cascada, de características similares a la que configura el pretratamiento (figura 75). En este caso, la longitud de la cascada es de 12 m y salva una diferencia de cota de 5 m.

La solución tratada es recogida en una arqueta donde se almacena temporalmente, dando lugar a la sedimentación de las partículas que la solución haya podido arrastrar desde los sustratos atravesados. A continuación, la solución finalmente tratada se recircula (de nuevo por gravedad, mediante una tubería de plástico) a la balsa de estériles de la planta de cianuración, como medida de seguridad. Dado el carácter experimental de este diseño, una vez finalizado el tratamiento, la solución debe seguir considerándose, al menos a priori, como contaminada con cianuro, por lo que deben seguir siendo tomadas las medidas oportunas.



*Fig 75. Vistas del canal perimetral y la cascada de aireación que configura el postratamiento:
Fig 75.a. Canal perimetral construido en el entorno del sistema
Fig 75.b. Acondicionamiento del terreno
Fig 75.c. Detalle de la cascada de aireación de salida (vista desde su parte inferior)
Fig 75.d. Detalle de la cascada de aireación de salida (vista desde su parte superior)*

5. Evaluación de la eficiencia del tratamiento

Como ya se ha mencionado, para poder constatar de manera rigurosa la eficiencia del tratamiento desarrollado, se diseñó una línea de “blanco” para el sistema humedal que anteriormente se ha detallado. Se trata de dilucidar qué



porcentaje de la reducción final alcanzada para el contaminante objeto de estudio se debe a una degradación natural sin más y cuál es la efectividad debida al tratamiento propiamente dicho.

La línea de control (a partir de ahora “blanco”) consiste en dos celdas paralelas a las que configuran el humedal, en dimensiones y construcción exactamente iguales a la balsa orgánica y a la celda aerobia, pero con un sustrato totalmente inerte: el elegido fue grava de naturaleza silícea. Los dispositivos de entrada y salida de la solución en las celdas también son similares a los decritas para la celda aerobia y la anaerobia. Para poder establecer comparaciones, el sistema debe de funcionar de forma que el tiempo de residencia total sea el mismo en cada uno de los circuitos, lo que obliga a recalcular la profundidad del sustrato para esta segunda línea de celdas. Su alimentación tiene lugar también desde la balsa de almacenamiento en la que descarga la cascada de aireación-oxidación.

El tiempo de residencia total para la línea de tratamiento, en función del caudal, viene dado por la expresión siguiente, ya comentada en el punto 6.5:

$$t_r = \frac{L \cdot W \cdot d \cdot n}{Q}$$

$$\text{Para la celda 1 (anaerobia): } t_{r1} = 12 \cdot 4 \cdot 0,5 \cdot 0,35 / Q = 8,4 / Q$$

$$\text{Para la celda 2 (aerobia): } t_{r2} = 12 \cdot 4 \cdot 0,5 \cdot 0,33 / Q = 7,92 / Q$$

Como se ha visto, el caudal es el mismo en las dos líneas. La porosidad, de nuevo medida en laboratorio, de la grava utilizada como relleno es del 45%. Para el cálculo del volumen de grava necesario para asegurar un tiempo de residencia igual es como sigue:

En la celda “blanco 1”, que funciona paralelamente a la celda 1, es necesario el siguiente espesor de sustrato:



$$t_{r1'} = 12 \cdot 4 \cdot d_1 \cdot 0,45 / Q = 8,4 / Q$$

despejando entonces “ d_1 ”, se obtiene que el espesor de sustrato para la celda “blanco 1” es de aproximadamente 40 cm.

Análogamente, para la celda “blanco 2” (paralela a la celda 2) tendremos:

$$t_{r2'} = 12 \cdot 4 \cdot d_2 \cdot 0,45 / Q = 7,9 / Q$$

de donde se obtiene que el espesor de sustrato para la celda “blanco 2” es de 36 cm.

Los volúmenes así calculados de grava ($12 \cdot 4 \cdot 0,4 = 19,2 \text{ m}^3$ en el primer caso y $12 \cdot 4 \cdot 0,36 = 17,3 \text{ m}^3$ en la celda blanco 2) fueron dispuestos en las celdas de la línea de control (figura 76) antes de proceder a la puesta en marcha del sistema.



Fig. 76. Vista de la celda “blanco 2”. La celda “blanco 1” es análoga.



7.2. PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO Y CONTROL

El sistema descrito en el apartado anterior se mantuvo en funcionamiento durante un periodo de 8 meses (de Enero a Septiembre del año 2004), con alguna parada intermitente (parada de la planta de metalúrgica, problemas en los decantadores, que provocaban que la solución a tratar llevase una carga muy elevada de sólidos en suspensión, desajustes en el proceso de detoxificación previo de la solución, que derivaban en que el influente llevase una carga contaminante tan elevada que no sería viable tratar con métodos pasivos, etc). En el presente apartado se realizará una descripción de los parámetros de funcionamiento del sistema (caudales, tiempos de residencia, etc.), una caracterización físico-química completa de la solución a tratar y se detallará la metodología empleada para el muestreo y monitorización del sistema.

En la siguiente figura (77) se muestra una vista general del sistema en funcionamiento:



Fig. 77. Vista general del sistema. La línea de la izquierda es el tratamiento diseñado y la línea de la derecha, el blanco.



7.2.1. Caracterización de la solución a tratar, de los sustratos y de los vegetales empleados

7.2.1.1. Solución

Como se ha apuntado en varias ocasiones, la solución objeto de estudio es el agua almacenada en la balsa de estériles de una planta de cianuración de una mina de oro de nuestra región. Sus propiedades físico-químicas dependen directamente de los componentes que lleve en suspensión y en solución, e indirectamente de los parámetros del propio proceso metalúrgico, del proceso previo de detoxificación por oxidación y de las características (mineralógicas y texturales) del mineral a tratar. Así, es sencillo de comprender que el influente ensayado dista mucho de ser una solución homogénea, resultando su variabilidad con el tiempo muy elevada. Entre las principales razones podemos destacar las siguientes:

- El pH y todas las características y equilibrios entre especies químicas que de este parámetro dependan, se verán afectados, de forma indirecta, por el contenido en oro de la mena con la que se trabaja en un momento dado. La cantidad de oro que presente el mineral que se está tratando marcará la cantidad de cal que se añada en los tanques de lixiviación, y esta cantidad de cal definirá el pH de la solución. Se entiende, pues, que la adición de cal es un parámetro que hay que cuidar mucho; si se añade en defecto (pH más bajo) se corre el riesgo de perder cianuro por volatilización como HCN (ver equilibrio 1 y figuras 5 y 6) y si se añade en exceso, puede retrasar el proceso de disolución del oro (Sancho *et al.*, 2000).
- El proceso de detoxificación de la solución (INCO) depende fuertemente del contenido en Cu de la solución (ver figura 24) y de la relación SO₂/aire. En función del contenido en Cu de la solución, se puede añadir a ésta cierta cantidad de sulfato de cobre, para mejorar la detoxificación, provocando entonces la aparición de nuevos equilibrios. Así, el proceso de



detoxificación implica un control complejo que deriva en que la solución de cianuro utilizada en el proceso metalúrgico, una vez detoxificada, pueda contener desde varios cientos de mg/l de cianuro total hasta pocas unidades.

- Por último, el yacimiento en explotación es muy complejo desde el punto de vista mineralógico: se trata de una mineralización tipo “skarn”, con dos zonas bien diferenciadas, un skarn cálcico y un skarn magnésico. A su vez, este último tipo de skarn consiste en una alternancia de skarn diopsídico y skarn olivínico, siendo el skarn cálcico más simple (granate, piroxeno, wollastonita y vesuvianita). Durante las retrogradaciones de ambos tipos de skarn se formaron un elevado número de fases minerales (ver Mesa *et al.*, 2002), estando la mineralización metálica constituida principalmente por calcopirita, bornita, magnetita, pirita, marcasita, arsenopirita, calcosina, esfalerita y telururos de Au y Ag. Además, un episodio hidrotermal superpuesto al skarn, provocó una removilización metálica que derivó en enriquecimientos locales (zonas silicificadas) de metales nobles (Cepedal, 2001). Así, el control estricto de las fases presentes en las soluciones del proceso de recuperación de oro (que a su vez dependen fuertemente de la mineralogía de la mena) es imposible, al ser éstas un complejísimo sistema desde el punto de vista físico-químico.

La siguiente tabla-resumen (10) indica valores medios y/o rangos de variabilidad de los parámetros más importantes de la solución a tratar:

Nota: Los contenidos medios en Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Li, Ag, Sr, Tl, Sn, Ti, U, V, Zn, Fe y Mn se mantuvieron, dentro del periodo de monitorización, por debajo de 1 mg/l. La acidez total de la solución, en términos medios, durante el periodo de trabajo es de 39,4 mg/l equivalentes de CaCO₃ (calculada según la expresión de Hedin –apartado 4.2.3- y corregida con el contenido en Cu, siguiendo la sugerencia de Younger *et al.* (2002)).



Los análisis que se presentan a continuación se realizaron en Canadá (Nortwest Labs Ltd) empleando metodologías normalizadas, tanto para la conservación de la muestra como para su análisis. El símbolo (*) en la última columna de la tabla 10 indica que el parámetro se midió in-situ, mediante una sonda multiparamétrica calibrada en cada campaña de muestreo (ver 7.2.3).

Parámetro	Valor	Metodología de análisis
pH	8-9	(*)
Conductividad Eléctrica	8-10 mS/cm	(*)
Temperatura	10-25 °C	(*)
Potencial de oxidación	400 mV	(*)
Oxígeno disuelto	4-6 mg/l	(*)
Turbidez	Hasta 100 ntu	(*)
Cianuro total	Hasta 200 mg/l	US EPA (335.3)
Cianuro WAD	10-100 mg/l	APHA (4500-CN-I)
Amoníaco	400-500 mg/l	APHA (4500-NH ₃ -G)
SiO ₂	5-10 mg/l	US EPA (200.8)
Ca y Mg	100-200 mg/l	APHA (4110-B)
S	1000-1500 mg/l	APHA (4110-B)
SO ₄ ²⁻	3500-4000 mg/l	APHA (4110-B)
Na	1500-2000 mg/l	APHA (4110-B)
K	50-100 mg/l	APHA (4110-B)
Cu	20-40 mg/l	US EPA (200.8)
Se y Mo	Hasta 5 mg/l	US EPA (200.8)
NO ₃ ⁻ y NO ₃ ²⁻	20-30 mg/l	APHA (4110-B)

Tabla 10. Rangos de variación en las especies disueltas en la solución a tratar (influyente)



7.2.1.2. Sustratos

El sustrato empleado en la primera celda (anaerobia) es una mezcla de grava de naturaleza silícea (cuya composición es de más de un 90% de cuarzo) de tamaño de grano tipo grava ($D_{80} < 20$ mm) y estiércol de vaca, con una baja proporción de paja (a efectos prácticos, se puede considerar en su totalidad como materia orgánica). Como se citó en el apartado 7.1.4, su porosidad media es de un 35%. El contenido en metales de este sustrato, en partes por millón (mg/kg), analizado por ICP-AES se muestra en la siguiente tabla (11):

Elemento	Fe	Cu	Zn	Pb	As	Mn	Sr	Te	Sb
Concentración	8500	28	307	16	9	365	53	14	4

Tabla 11. Contenido inicial en metales y metaloides (ppm) del sustrato orgánico de la celda aerobia

En la segunda celda (aerobia), el sustrato empleado es un suelo autóctono, de naturaleza arenosa-arcillosa y con una proporción importante (aproximadamente un 15% en volumen) de cantos cuarcíticos (de centimétricos a decimétricos). Su porosidad, como se ha visto en el apartado 7.1.4, es de un 33%. Una muestra de este suelo (antes de ser sometido al tratamiento) fue secada durante una semana a 60 °C, molida manualmente y tamizada. La fracción menor de 125 μ m fue analizada por dos técnicas de rayos X, ambas no destructivas:

- **Difracción:** para conocer los componentes mineralógicos mayoritarios (ver figura 78). El análisis se realizó con un difractómetro de polvo modelo Philips X' Pert Pro (45 kV, 45 mA) en los laboratorios de la facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad de Oviedo (Servicios comunes).
- **Fluorescencia:** se empleó un analizador de fluorescencia de rayos X modelo NITON 700-XL para el análisis elemental del suelo. El equipo bombardea la muestra con radiación γ y β negativa a partir de tres



radioisótopos (Cd-109, Fe-55 y Am-241) y mide la energía liberada por los electrones previamente excitados al volver a sus lugares de origen (señal única para cada elemento).

El análisis mediante difracción de rayos X mostró que el sustrato utilizado en la segunda celda del sistema tiene como fases minerales mayoritarias caolinita e illita, así como ciertas proporciones de cuarzo, dolomita, plagioclasas cálcicas (tipo anortita) y moscovita. En la figura 78 se aprecia el difractograma de esta muestra, y en la tabla 12, su contenido en elementos metálicos (todos los resultados están expresados en partes por millón).

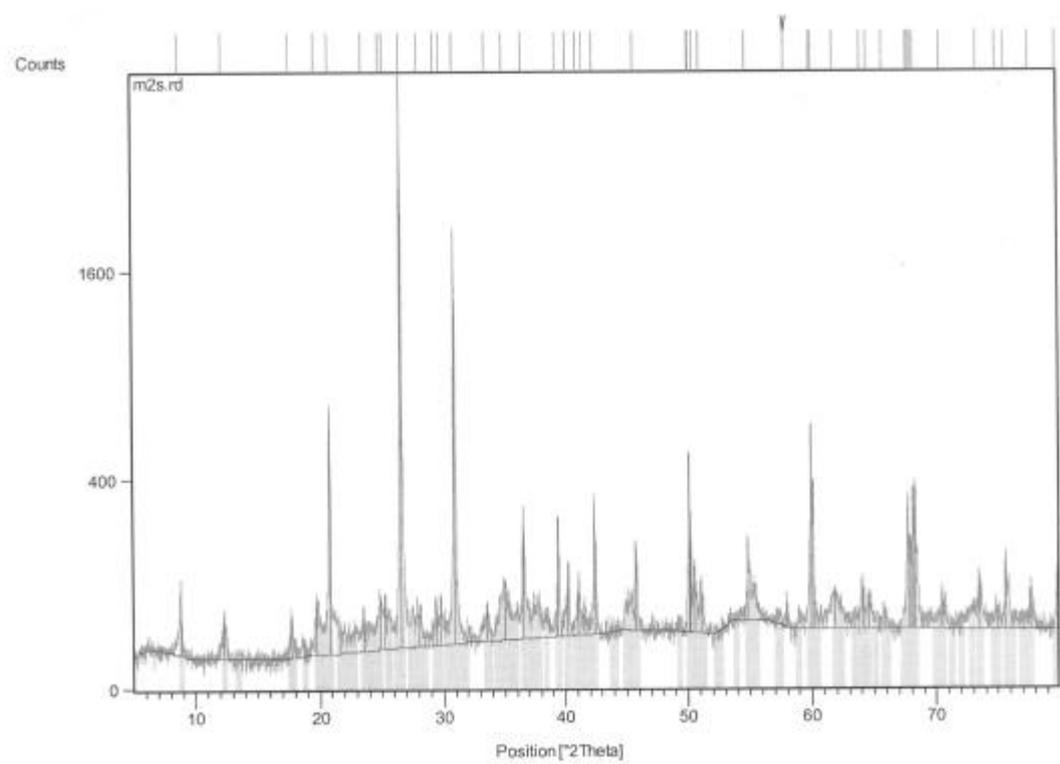


Fig. 78. Difractograma de una muestra representativa del sustrato empleado en la celda aerobia.



Elemento	Fe	Mn	Cu	Cr	Co	Pb	As	Zn
Concentración	16800	1170	368	306	264	2	138	40
Elemento	Ca	K	Sr	Sn	V	Ba	Te	Sb
Concentración	18400	10300	53	137	157	322	276	149

Tabla 12. Contenidos iniciales en metales y metaloides (ppm) en una muestra representativa del sustrato utilizado en la celda aerobia.

7.2.1.3. Vegetales

Al inicio del ensayo, también se tomaron muestras de los ejemplares de *Thypha Latifolia* plantados en la segunda celda del tratamiento y se realizaron análisis químicos en los laboratorios ACME (Vancouver, Canadá). El análisis se llevó a cabo por el mismo procedimiento detallado en el apartado 6.4 (ICP-AES), ya que los bajos niveles de metales que se pueden presuponer en los tejidos de los vegetales no serían detectados mediante la técnica analítica usada para el análisis de los metales en el suelo (ver apartado anterior).

La siguiente tabla (13) muestra las concentraciones de metales halladas en las diferentes partes de las plantas empleadas en el ensayo (todos los resultados están expresados en partes por millón, excepto los relativos al Fe y al Al, que se encuentran expresados en %):



Elemento	Raíz	Tallo	Hojas
Mo	1	1	2
Cu	5	3	5,5
Pb	20,5	16	6,5
Zn	67	59	63
Ag	<0,3	<0,3	<0,3
Ni	15	13	9,5
Mn	900	816	1458
Fe (%)	1,07	0,81	0,17
As	57	38	9
Ba	86,5	67	63,5
Al (%)	0,73	0,19	0,21
Hg	<1	<1	2

Tabla 13. Contenidos iniciales en metales y metaloides (ppm) en las diferentes partes de los vegetales utilizados en el tratamiento.

7.2.2. Caudal de trabajo y tiempos de residencia

Para el diseño de la parte del sistema pasivo que funciona como línea de tratamiento, han sido prefijados los valores de las tres dimensiones de las celdas que configuran el sistema humedal, así como los valores de las longitudes de las cascadas de aireación que funcionan como pretratamiento y como postratamiento, respectivamente, en función de la disponibilidad de terreno que hubo para su construcción.

Se han referido anteriormente (capítulo 4) los criterios descritos en la bibliografía especializada para el dimensionamiento de humedales que trabajen con aguas netamente alcalinas. No obstante, debido a la escasez de datos que aludan a resultados obtenidos para el tratamiento mediante sistemas pasivos de



soluciones procedentes de procesos de cianuración, se ha creído más oportuno realizar el cálculo del caudal de trabajo tomando como criterio de diseño las indicaciones sugeridas en el único antecedente publicado para el tratamiento de soluciones donde el contaminante objeto de estudio es el cianuro (ver apartado 5.2.1 y Sobolewski, 1990).

A partir de aguas con unos contenidos iniciales en cianuro total de entre 100 y 200 mg/l, en el sistema diseñado por el Dr. Sobolewski, se llegaron a alcanzar niveles de cianuro total en el efluente de incluso 0,01 mg/l con dos fases de tratamiento, mediante el empleo de un humedal natural de gran superficie y de riego por aspersión. En las conclusiones de su experiencia, el autor sugiere el siguiente criterio de diseño: *“para alcanzar en el efluente una concentración en cianuro total inferior a 0.2 mg/l, el caudal de trabajo del sistema debe ser tal que la carga contaminante (para los compuestos cianurados, cualquiera que sea su forma) no debe sobrepasar el valor de 1 kg/1000 m² · día”*.

Basándose en el dato anterior, y teniendo presente que la superficie total del tratamiento que se propone en el presente estudio es 12 m x 4 m para cada una de las dos celdas, es decir $48 + 48 = 96 \text{ m}^2$, el sistema propuesto funcionaría con un caudal que depende de la concentración de cianuro total (TCN) que presente la solución que se pretende detoxificar:

$$96 \text{ m}^2 \cdot 1 \text{ kg TCN} / 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{día} = 0,096 \text{ kg TCN} / \text{día} (*)$$

Luego queda así definida la carga máxima de contaminante por día que es viable introducir en el sistema. Si llamamos “Q” al caudal de solución que entra en el sistema, en l/min y “C” a la concentración en cianuro total de la solución influente (en mg/l) y teniendo en cuenta el criterio (*), se obtiene:

$$\begin{aligned} Q \text{ (l/min)} \cdot C \text{ (mg TCN/l)} \cdot [60 \cdot 24] \text{ min/día} \cdot 10^{-6} \text{ kg/mg} = \\ = 1440 \cdot 10^{-6} \cdot Q \cdot C \text{ (kg TCN/día)} \end{aligned}$$



Luego, para poder cumplir (*), tendremos que: $0,00144 \cdot Q \cdot C < 0,096$ es decir,

$$Q \text{ (l/min)} \cdot C \text{ (mg TCN/l)} < \mathbf{66,7}$$

Esto implica que, como es lógico, fijada el área de tratamiento, a medida que aumenta la concentración del contaminante, deberá reducirse el caudal y viceversa (podrían tratarse mayores caudales si la concentración del contaminante se reduce, lo que hará variar, lógicamente, el tiempo de residencia).

Se pueden realizar unas determinaciones orientativas sobre el tiempo de retención que permanecerá el agua en cada una de las celdas, en función del caudal de trabajo (que a su vez dependerá de la carga contaminante, tabla 14).

C (mg/l)	Q (l/min)	Tr₁ (h)	Tr₂ (h)	Tr total
10	6,6	20,6	14,6	35,2
25	2,7	50,4	35,6	86,0
50	1,3	104,6	73,8	178,4
100	0,7	194,3	137,1	331,4

Tabla 14. Relación de parámetros en el humedal, para distintos regímenes teóricos de funcionamiento

En la práctica, un mismo canal es quien alimenta a las dos líneas del sistema (al sistema humedal y a la línea de blancos) y la solución a tratar, tras atravesar la cascada de aireación inicial, se almacena en la celda de sedimentación, que alimenta directamente a ambas líneas.

Así, en principio, según la carga contaminante, se establecerá el caudal que debe atravesar la línea de tratamiento (sistema humedal). Como un caudal exactamente igual debe circular por la línea de blanco para igualar el tiempo de residencia entre ambas líneas (ver apartado anterior), una vez tomado el valor



oportuno de la tabla 14, basta con fijar un caudal doble en la tubería de alimentación (ver figura 79).



Fig. 79. Detalle de la tubería que alimenta al sistema, a través de la cascada de aireación.

Como se aprecia en la tabla 10, el contenido en cianuro total de la solución a tratar se encuentra generalmente en torno a los 100 mg/l, con lo que el caudal en la tubería de alimentación sería en torno a $0,7 \cdot 2 \cong 1,5$ l/min.

En la práctica, no ha sido posible trabajar con caudales inferiores a 4 l/min, debido a que la solución a tratar tiene un elevado contenido en sólidos disueltos y, al abrir la llave de alimentación con caudales inferiores al mencionado, en pocos minutos se cierra totalmente. Así, para alcanzar un régimen de funcionamiento estacionario, se debe crear un caudal lo suficientemente grande como para evitar que sedimenten las partículas en suspensión de la solución (es decir, el mineral molido). Este mínimo caudal necesario resultó ser en el caso que nos ocupa de 4 l/min, que fue el utilizado en la mayor parte del ensayo. Así, por razones de operatividad práctica, el sistema trabajó por encima de la carga contaminante sugerida en el criterio de Sobolewski.

Con el caudal total fijado a 4 l/min, tras atravesar la cascada, el caudal se bifurca homogéneamente a la salida de la celda de sedimentación y entran 2 l/min



a cada una de las líneas del tratamiento. Entonces, los tiempos de residencia (de la solución en el interior de los sustratos) se calculan a continuación (como los valores de las dimensiones de las celdas se introducen en metros, el caudal se expresará en m³/h, con lo que los 2 l/min se transforman en 0,12 m³/h, y los tiempos de residencia quedan expresados en horas):

Para la celda anaerobia (e igualmente, para su equivalente en la línea del blanco, la celda “blanco 1”):

$$t_{r1} = \frac{12 \cdot 4 \cdot 0,5 \cdot 0,35}{0,12} = 70 \text{ horas}$$

Para la celda aerobia (e igualmente, para su equivalente en la línea del blanco, la celda “blanco 2”):

$$t_{r1} = \frac{12 \cdot 4 \cdot 0,5 \cdot 0,33}{0,12} = 66 \text{ horas}$$

7.2.3. Monitorización. Parámetros de control de la eficiencia del sistema

Para un buen control y mantenimiento de los sistemas pasivos, en la literatura reciente (PIRAMID Consortium, 2003), se recomienda la monitorización y la inspección visual de las unidades del sistema semanalmente. En el presente trabajo se siguió esta recomendación y, durante los meses de Enero a Septiembre del año 2004, se realizó una inspección semanal (incluidas labores de mantenimiento puntuales, principalmente retirada de lodos acumulados en la celda de sedimentación y limpieza de los sistemas de distribución, ya que en las superficies de los mismos se forman unas placas a modo de “costra” que se identificaron mediante difracción de rayos X de su polvo como calcita y aragonito). Únicamente se paró la operación del sistema por cortos periodos de tiempo dos veces a lo largo del año, debido a no disponibilidad de solución por el propio funcionamiento de la planta metalúrgica. En otras dos ocasiones, durante



el mes de febrero, no se pudo acceder al emplazamiento debido a las condiciones meteorológicas.

Salvo en los casos indicados, las muestras de solución también se tomaron semanalmente, según una estrategia de muestreo basada en la toma y análisis de muestra a la entrada y a la salida de cada una de las unidades de la que consta el sistema. Así, se establecieron siete puntos de muestreo en el sistema (entre paréntesis se indica la denominación de cada muestra, ver figura 80):

- **Punto 1 (“agua de proceso”)**: es la solución a tratar, la que alimenta a la cascada de aireación (el punto de toma de muestra es el mostrado en la figura 79).
- **Punto 2 (“efluente de cascada”)**: es la solución, una vez que ha atravesado la cascada de aireación, recogida en el extremo inferior de ésta, antes de entrar a la celda de sedimentación. Desde este punto, la solución se reparte a las dos líneas del sistema de tratamiento. Comparando las muestras 1 y 2, se pretende deducir el efecto que sobre la solución ejerce su tratamiento por aireación.
- **Punto 3 (“efluente de celda anaerobia”)**: la muestra se toma a la salida de la celda anaerobia, antes de su entrada en la celda aerobia. Comparando la muestra 2 y la muestra 3, se establecerá el efecto que se consigue con el paso de la solución por el sustrato orgánico en condiciones anaerobias.
- **Punto 4 (“efluente de la celda blanco 1”)**: la muestra se toma a la salida de la celda “blanco 1” que, como se ha indicado, es la que trabaja en paralelo con la celda anaerobia. Lo que se pretende ahora es poder cuantificar qué porcentaje de la eliminación de contaminantes alcanzada en la celda anaerobia se debe a la acción del sustrato empleado a tal fin (ya que es previsible la existencia de fenómenos de degradación natural, debido a la naturaleza del contaminante).



- **Punto 5 (“efluente de la celda aerobia”)**: el punto de toma de muestra es la salida de la celda aerobia, antes de que la solución atraviese la segunda cascada de aireación. Mediante la comparación de esta muestra con la muestra 3, se pretenden deducir los efectos que sobre la calidad de la solución se deben a su paso por esta celda (simulación de un humedal natural), en la que se combinan las condiciones aerobias y las anaerobias.
- **Punto 6 (“efluente de la celda blanco 2”)**: la muestra se toma a la salida de la celda “blanco 2” que es la que trabaja en paralelo con la celda aerobia. La misma consideración realizada con anterioridad para la muestra 4 se puede realizar ahora para ésta.
- **Punto 7 (“efluente final”)**: se toma una muestra de solución a la salida de la segunda cascada de aireación, que constituye el punto final del tratamiento, y antes de que sea de nuevo conducida a la balsa de estériles.

La toma de las muestras de solución se realizó en botellas de plástico (impermeables a los gases) de 50 ml de capacidad, previamente recubiertas en toda su superficie de un material opaco (generalmente, papel de aluminio) y con dos gotas de una solución 6 N de NaOH con el objetivo de una correcta preservación del cianuro, antes de ser analizadas (el NaOH es compatible con el método de análisis, ver Anexo II).

En las ocasiones en que fue necesario un tiempo de almacenamiento de varias horas, las muestras se preservaron, además, a temperatura inferior a 4 °C, ya que un pH por encima de 12, una temperatura inferior a 4 °C y el aislamiento de la luz solar hace que el contenido en cianuro de la muestra se mantenga estable por varias semanas (Smith y Mudder, 1991).

En los casos en que se recogieron muestras para análisis bacteriológicos, se utilizaron recipientes esterilizados. En los casos en que se enviaron a laboratorios externos para análisis más completos (y/o validar las analíticas



anteriores), siempre se siguieron las indicaciones de los mismos en cuanto a tamaño, preservación, estabilización y transporte. En cualquier caso, en todo momento se siguieron, en la medida de lo posible, las condiciones óptimas de toma de muestras de agua detalladas en González Benito *et al.* (2002).

Tras la recogida de las mismas, se llevaron al laboratorio procediendo inmediatamente a su filtrado y análisis de su contenido en cianuro disuelto (en todas las ocasiones) y de cianuro WAD (en algunas ocasiones), por lo que en el caso más general, el tiempo de almacenamiento coincide con el de transporte (entre 2 y 3 horas, por término medio). Esta ha resultado la práctica más aproximada a las sugerencias para análisis de cianuro de Smith y Mudder (1991), que recomiendan un análisis inmediato, en aquellos casos en que sea posible.

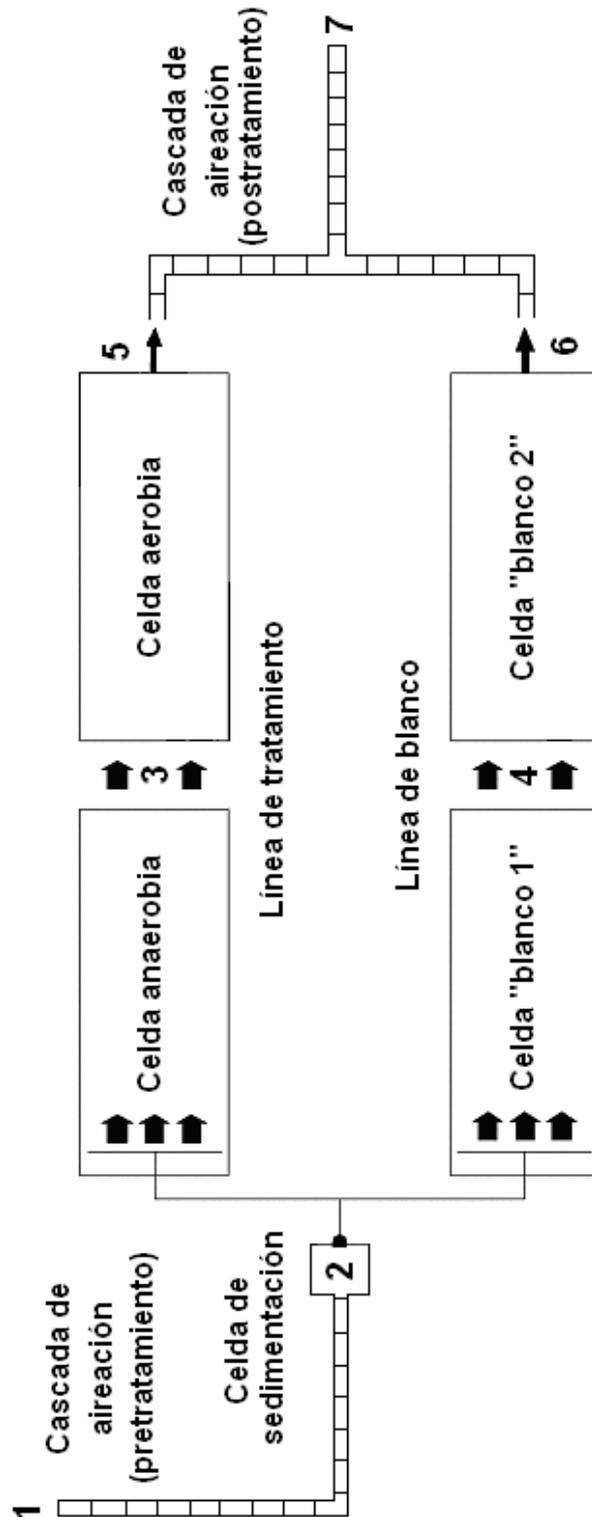


Fig. 80. Esquema con la distribución de los puntos de muestreo.



Adicionalmente, se midieron una serie de parámetros *in situ* (método óptimo, según las recomendaciones de algunos manuales -Wood, 1981) mediante una sonda multiparamétrica modelo TuroGraph 2.1. Para estas mediciones, en cada uno de los puntos de muestreo detallados se tomaban 2 l de solución en un recipiente de plástico y se introducía la sonda, el tiempo necesario hasta la estabilización de todas las lecturas. Como se ha apuntado, los diferentes electrodos fueron calibrados antes de cada campaña de muestreo. Los parámetros medidos de esta forma fueron los siguientes:

- pH
- Conductividad eléctrica
- Potencial de oxidación
- Salinidad
- Turbidez
- Contenido en oxígeno disuelto y
- Temperatura

Por último, se enviaron (con menor frecuencia) muestras de solución de cada uno de los puntos a un laboratorio externo (Nortwest Labs, en Edmonton, Canadá) para realizar análisis de amoníaco, metales, cianuro total, sulfatos, nitratos y nitritos.

En lo que se refiere a la monitorización de los sustratos y de los vegetales, además de los análisis iniciales en cuanto a mineralogía, contenido en materia orgánica y contenido en metales (ver apartados 7.2.1.B y 7.2.1.C, respectivamente), se analizó, mediante las mismas metodologías citadas con anterioridad, su contenido en metales tras un periodo de 8 meses.



7.3. RESULTADOS

En este apartado se describirán los resultados obtenidos a partir de la monitorización del sistema descrito en el punto 7.1. Se divide esta parte de resultados en tres secciones, al igual que se hizo en el apartado 7.2.1: solución, sustratos y vegetales. Dentro de la primera subdivisión se procede a detallar, a su vez, los cambios sufridos por los parámetros de la solución, por una parte, en la línea de tratamiento (celdas aerobia y anaerobia) y, por otra parte, en la línea de blanco (celdas “blanco 1” y “blanco 2”).

7.3.1. Solución

7.3.1.1. Línea de tratamiento

El contaminante objeto de estudio en el presente trabajo es el cianuro contenido en el agua de proceso, que también posee niveles elevados de otros compuestos indeseables, como los sulfatos, el amoníaco y varios metales. Así, aunque tanto los resultados como su interpretación se centren en la evolución del contenido en cianuro de la solución en cada una de las unidades del sistema, se procederá previamente a detallar la evolución de otros parámetros físico-químicos de la solución, que indican cambios en sus condiciones y permitirán realizar apreciaciones interesantes sobre la eliminación de contaminantes. Cabe recordar que al hablar de “línea de tratamiento”, se hace referencia a la siguiente secuencia de unidades: cascada de aireación inicial, la celda de sedimentación, la celda anaerobia y la celda aerobia.

A continuación, se presentan, las evoluciones del pH, de la conductividad eléctrica y del potencial de oxidación de la solución, para las diferentes unidades del sistema de tratamiento, y a lo largo del tiempo, durante los meses muestreados. El potencial de oxidación, como se aprecia en la figura 83, no fue posible medirlo durante las primeras semanas de muestreo.

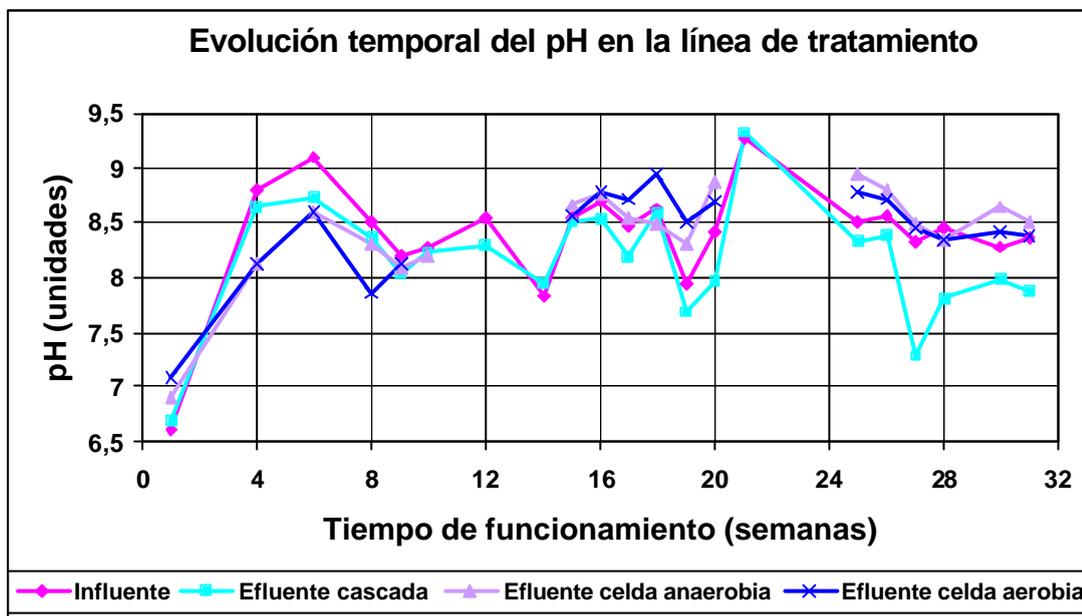


Fig. 81. Evolución del pH de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.

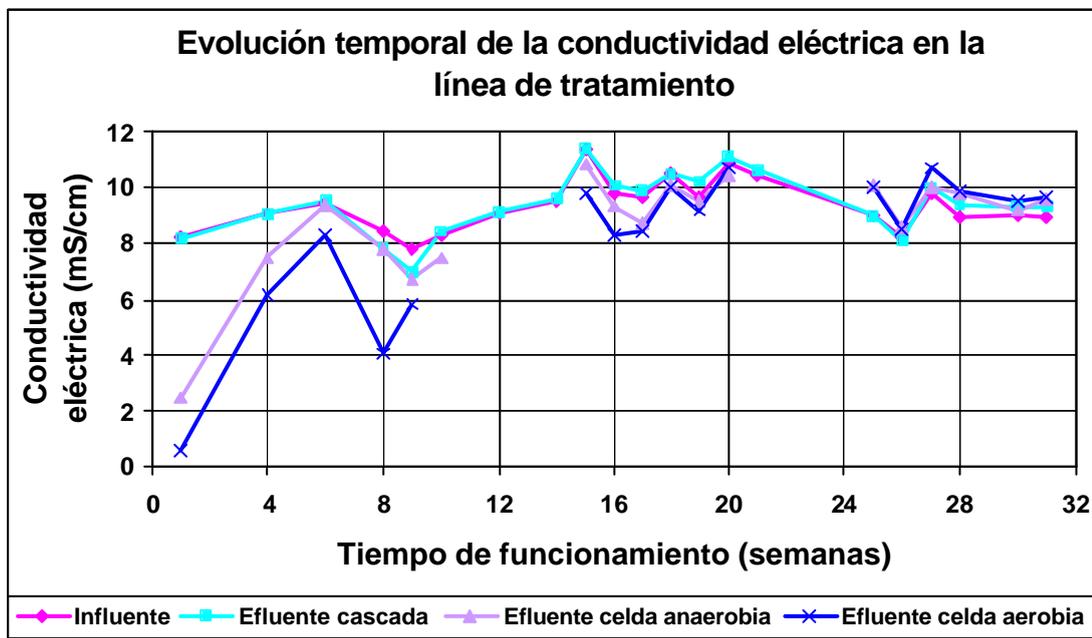


Fig. 82. Evolución de la conductividad eléctrica de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.

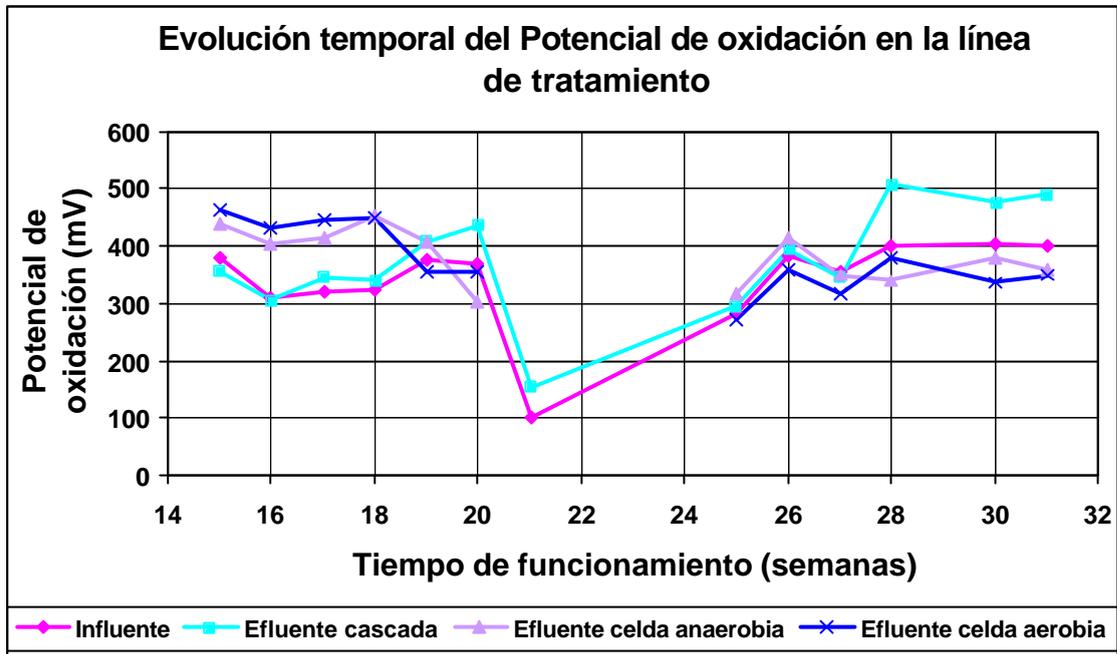


Fig 83. Evolución del potencial de oxidación de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.

Como parámetros complementarios a los anteriores, según se ha detallado en el apartado 7.2, también se realizaron medidas semanales de turbidez y de oxígeno disuelto. Como los valores obtenidos para estos parámetros fueron muy similares en cada punto de muestreo, a lo largo del tiempo, se resumen en la siguiente tabla (15) los valores medios:

Punto de muestreo	Influente	Efluente cascada	Efluente celda anaerobia	Efluente celda aerobia
Turbidez (ntu)	80,02	21,24	5,13	11,96
DO (mg/l)	6,95	8,15	5,68	6,2

Tabla 15. Valores medios de los registros de turbidez y oxígeno disuelto de la solución, en los diferentes puntos de la línea de tratamiento



Una vez que se analicen las tendencias de las variables anteriores, restaría estudiar la evolución del contenido en cianuro disuelto de la solución, tras atravesar la misma el sistema de tratamiento (ver figura 84). Como el objetivo es la descontaminación de la solución mediante la eliminación del cianuro, se ha tomado como parámetro principal de control el contenido en cianuro disuelto, aunque en algún caso se han realizado también análisis de cianuro WAD y como complementarios, de cianuro SAD y de cianuro total (TCN). Esta metodología se demostró adecuada, dado que las analíticas realizadas en laboratorios externos sobre el contenido en cianuro total, han puesto de manifiesto que este parámetro es prácticamente idéntico al analizado como “cianuro disuelto” mediante el método de la piridina-ácido barbitúrico.

La primera apreciación que cabe hacer a este respecto es la falta de homogeneidad de la carga contaminante (en lo que a contenidos en cianuro se refiere), con concentraciones mínimas por debajo de 20 mg/l y concentraciones máximas superiores a 160 mg/l. Las razones de esta variabilidad han sido discutidas en el sub-apartado 7.2.1.A. Este hecho dificulta enormemente el cálculo de porcentajes de eliminación de contaminantes y provoca que el sistema diseñado esté funcionando constantemente en un régimen “transitorio”, lo que a su vez dificulta una estabilización de sus funciones (recuérdese que, según el criterio de Soboleswki, el caudal a emplear dependía de la carga contaminante: si se toma como criterio de trabajo, obligaría a variar el caudal, al menos, diariamente). De igual forma que con los parámetros anteriores, se comentará lo que ocurre con los niveles de cianuro disuelto (único analizado sistemáticamente), cianuro WAD, cianuro SAD, cianuro total, en cada una de las unidades del sistema (en este apartado únicamente se detallan los resultados: la interpretación se desarrollará en el apartado siguiente -7.4):

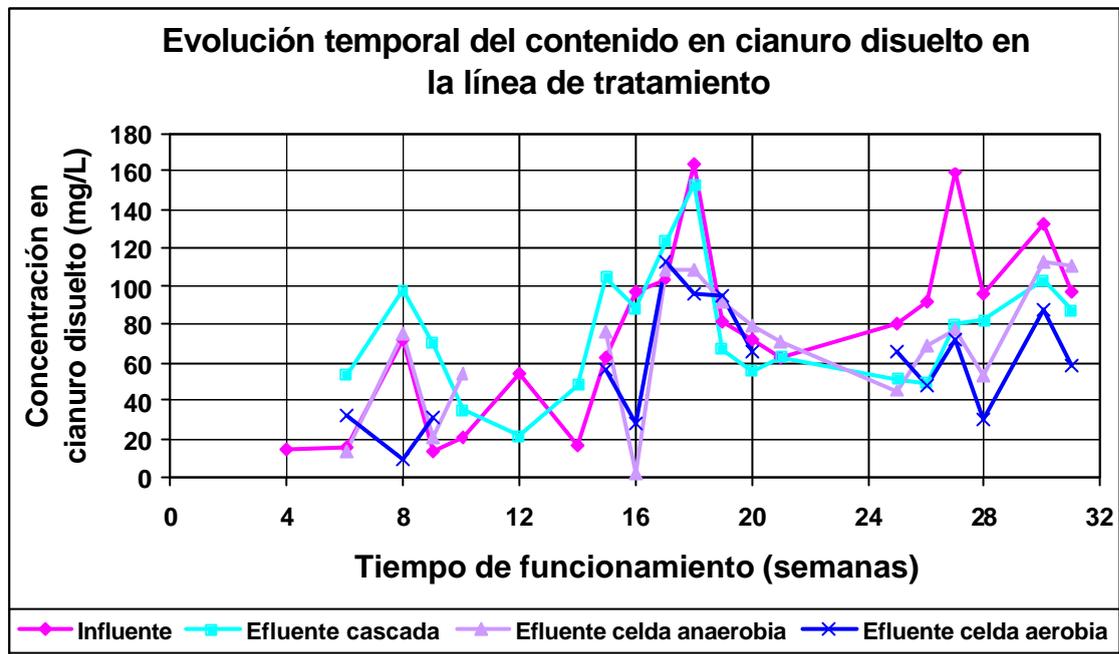


Fig. 84. Evolución del contenido en cianuro disuelto de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.

Las consideraciones deducidas a partir de las figuras 81, 82, 83, 84 y la tabla anterior (15), se detallan a continuación, mediante la descripción de lo que ocurre en cada una de las unidades del tratamiento.

Cascada de aireación (pretratamiento):

Mediante el paso de la solución por la cascada de aireación, que dura aproximadamente 1 minuto (en el rango de caudales ensayados) se consigue, como había ocurrido en los ensayos de laboratorio (capítulo 6), un descenso del pH de la misma, de unas décimas de unidad (en general, entre 0,3 y 0,5 unidades, hasta valores máximos superiores a la unidad). A valores de pH en torno a 8-8,5, la mayoría del cianuro libre que contenga la solución estará en forma de ácido cianhídrico (ver figura 5), que es la fase volátil, con la consiguiente promoción de la eliminación de cianuro libre por esta vía. La conductividad eléctrica se mantiene



muy aproximadamente constante, hecho que cabría esperar, ya que no se favorece ningún mecanismo que potencie la eliminación de los iones disueltos (exceptuando el incremento, obvio por otra parte, del oxígeno disuelto, ver tabla 15).

El potencial de oxidación de la solución experimenta un incremento, hacia valores mayores, indicando un carácter más oxidante. Este hecho también resulta de especial interés, ya que los métodos clásicos de detoxificación de soluciones cianuradas (ver capítulo 3) se fundamentan en procesos de oxidación. El contenido en oxígeno disuelto aumenta en un valor medio de 1,2 mg/l, como resultado de la aireación a que se somete la solución. La turbidez es una medida del grado en el que el agua (o una solución) pierde transparencia, generalmente por la presencia de sólidos en suspensión. Su unidad de medida (ntu, unidades nefelométricas de turbidez) se fundamenta en la intensidad de luz dispersada a 90°, cuando un rayo de luz pasa a través una muestra de agua. Este parámetro, que es imprescindible medir in situ, experimenta un descenso medio de 58,78 ntu al atravesar la cascada, que actúa así, en cierta medida, como clarificador de la solución.

Se realizaron además varios análisis de los siguientes componentes, cuya concentración sufre los siguientes cambios, al atravesar la solución la cascada de aireación:

- Amoniaco: apenas se ve afectado. Su concentración media en el influente es de 486 mg/l y en el efluente, de 491 mg/l. El efecto concentrador es más marcado en los meses estivales, por lo que se sospecha que puede ser debido, en parte, a los efectos de la evaporación de la solución durante su descenso.
- Sulfatos tampoco sufre variación. El valor medio en el primer punto de muestreo es de 3500 mg/l y en el segundo de 3740 mg/l.



- Nitratos (nitrato + nitrito): tendencia descendiente, de forma clara. La solución entra en la cascada de aireación con un contenido medio de 24,9 mg/l y sale promediando 19,4 mg/l.
- Cobre: cabe decir que no se ve afectado, estando los niveles medios tanto en el influente como en el efluente en torno a 25 mg/l.

Durante las primeras 16 semanas, los niveles de cianuro disuelto en el influente y el efluente de la cascada de aireación, no guardan relación clara, con oscilaciones en ambos sentidos. A partir de ese momento, aparece una tendencia clara donde la solución una vez aireada, comienza a perder parte de su contenido en cianuro. Así, desde la semana 16 hasta el final del tratamiento, por término medio, en esta primera unidad del sistema, se eliminan 19,4 mg/l de cianuro disuelto. Según familias, la situación es la siguiente:

- Cianuro WAD: no se ve afectado por el paso de la solución por la cascada de aireación. Las concentraciones de este contaminante son similares en el influente y en el efluente, en torno a 15 mg/l.
- Cianuro SAD: Igual consideración que para el anterior, siendo el contenido medio de la solución ligeramente mayor (20 mg/l).

Celda anaerobia:

Tras el paso de la solución por el sustrato de la celda anaerobia, sus valores de pH, conductividad eléctrica y potencial de oxidación, muestran una tendencia aleatoria en el tiempo, si se comparan el influente de la celda y su efluente (el influente de esta celda será el efluente de la cascada de aireación). Durante las primeras semanas de muestreo, el pH y la conductividad eléctrica muestran una tendencia al descenso tras su paso por la celda (de unas décimas en el primer caso, y de varios mS/cm en el segundo). A partir de los dos meses de funcionamiento,



aproximadamente, la tendencia del pH se invierte, y pasa a aumentar entre 0,5 y 1 unidad su valor tras atravesar la solución el lecho de estiércol y grava; por su parte, a partir de ese tiempo, la conductividad eléctrica de la solución permanece prácticamente inalterada tras el paso de ésta por la celda anaerobia.

Resulta llamativa la tendencia de los valores del potencial de oxidación, que aumenta notablemente entre las semanas 14-18, tras el paso por una celda que se ha comprobado que trabaja a valores del potencial de oxidación próximos a cero (incluso negativos). La muestra del efluente de esta celda se toma unos 10 m más allá de la salida de la misma, antes de acceder a la celda aerobia, recorrido en el cual es razonable pensar que recupera los valores positivos del potencial de oxidación. En cualquier caso, a partir de la semana 18, la tendencia de este parámetro al atravesar la solución la celda es al descenso, en más de 100 mV, al comparar los valores de influente y efluente de esta celda.

Como se puede apreciar en los valores de la tabla 15, el sustrato de la celda actúa clarificando aún más la solución (pierde 16 ntu) y disminuyendo, como era de esperar, su contenido en oxígeno disuelto en 2,47 mg/l, hasta un valor medio final menor que el de la solución de origen.

A continuación se detalla lo que ocurre en esta celda con las concentraciones de otros compuestos complementarios:

- Amoníaco: disminuye su concentración en 48 mg/l, hasta un valor medio final de 443 mg/l.
- Sulfatos: paradójicamente, aumenta su concentración (que debería reducirse en condiciones anaerobias) hasta una media de 4070 mg/l (lo que supone un incremento medio de 330 mg/l).
- Nitratos (nitrato + nitrito): continúa su reducción, en este caso de 9,4 mg/l (luego el valor medio del efluente de la celda es 10 mg/l).



- **Cobre:** queda retenido en el sustrato casi totalmente. De los 29,6 mg/l de promedio a la entrada, la solución sale de la celda con un contenido medio de 3,09 mg/l (la reducción es casi de un 90%).

Salvo algún caso aislado, el contenido en cianuro disuelto de la solución no parece sufrir grandes cambios, siendo los niveles a la entrada y a la salida de esta celda muy parecidos, si bien son menores a la salida. Teniendo en cuenta todas las muestras analizadas, se observa que en conjunto, se eliminan 6,5 mg/l de cianuro disuelto tras el paso de la solución por esta celda (en cualquier caso, se trata de un dato global, calculado a partir de un conjunto de valores que presentan una elevada dispersión). Para los complejos de cianuro disociables en medio ácido, se tiene:

- **Cianuro WAD:** se elimina bastante bien, quedando un nivel medio a la salida en torno a 1 mg/l. Este dato parece estar en contraposición con las apreciaciones anteriores sobre los contenidos de cianuro disuelto, que deberán ser un mejor reflejo de la realidad, ya que están basadas en un número muy superior de análisis.
- **Cianuro SAD:** experimenta un descenso notable, hasta un valor medio en el efluente de 7 mg/l. El comentario anterior se aplicaría igualmente a este caso.

Celda aerobia:

En esta celda, aún son menos marcadas las variaciones en los valores de pH, conductividad eléctrica y potencial de oxidación, en los pares de datos influente-efluente (para esta celda, el influente es el efluente de la celda anterior). En el pH de la solución, en general, no se aprecia cambio alguno tras su paso por la celda. En cuanto a la conductividad, disminuye aproximadamente 1 mS/cm



(hasta valores en torno a 6 mS/cm durante las 10 primeras semanas, punto a partir del cual no sufre apenas modificación en esta celda).

Los valores del potencial de oxidación en las soluciones entrante y saliente son en todos los casos muy similares (aunque, en general, aumentan ligerísimamente) y se sitúan en torno a los 400 mV.

La turbidez de la solución aumenta en más de 6 ntu al atravesar la celda (lo que indica que arrastra alguna partícula de sustrato) y el contenido en oxígeno disuelto aumenta en 0,5 mg/l (la solución pasa de la celda anaerobia anterior a otra donde estas condiciones se combinan con las aerobias).

Los cambios sufridos por los componentes complementarios son como sigue:

- Amoníaco: se reduce en la celda aerobia a razón media de 95 mg/l, con lo que el efluente de esta celda contiene un promedio de 348 mg/l del compuesto.
- Sulfatos su concentración se mantiene estable al atravesar la solución la celda (4070 mg/l a la entrada y 4050 mg/l a la salida, como valores medios).
- Nitratos (nitrato + nitrito): su concentración aumenta a más del doble, comparado los niveles de influente y efluente de la celda (10 mg/l y 22,4 mg/l, respectivamente).
- Cobre: la escasa cantidad de este metal que no quedó retenida en la celda anterior, queda retenida en ésta, ya que la solución abandona la celda con un contenido medio de 0,56 mg/l.

Los buenos resultados obtenidos para el cianuro WAD en el humedal de laboratorio no parecen ser extrapolables al ensayo de campo para el cianuro disuelto. Tras atravesar la solución el sustrato de esta segunda celda, el contenido



en cianuro disuelto solamente parece presentar una tendencia clara al descenso a partir de la semana 24 de tratamiento, tiempo en el que, como término medio, se consigue una eliminación de 12,4 mg/l, que significan una tasa de eliminación (sobre el valor de entrada a esta celda) de un 15,14%.

- Cianuro WAD: el contenido residual de la solución (1 mg/l) a la entrada es reducido hasta un nivel medio de 0,14 mg/l a la salida.
- Cianuro SAD: en esta celda se eliminan, como promedio, 3 mg/l, rebosando la solución tratada con un nivel medio final de 4 mg/l.

7.3.1.2. Línea de “blanco”

La línea de blanco está formada por la cascada de aireación (elemento común con la línea de tratamiento) y las celdas denominadas “blanco 1” y “blanco 2” que funcionan en paralelo, respectivamente, con las celdas anaerobia y aerobia. Los comentarios y consideraciones realizados en el apartado anterior (7.3.1.A) para la cascada de aireación, son válidos también para este caso. A continuación (figuras 85, 86 y 87), se presentan las evoluciones del pH, conductividad eléctrica y potencial de oxidación, respectivamente en las celdas “blanco 1” y “blanco 2”. El sustrato de estas celdas es, como se ha detallado anteriormente, (ver apartado 7.2.1.B) grava silícea.

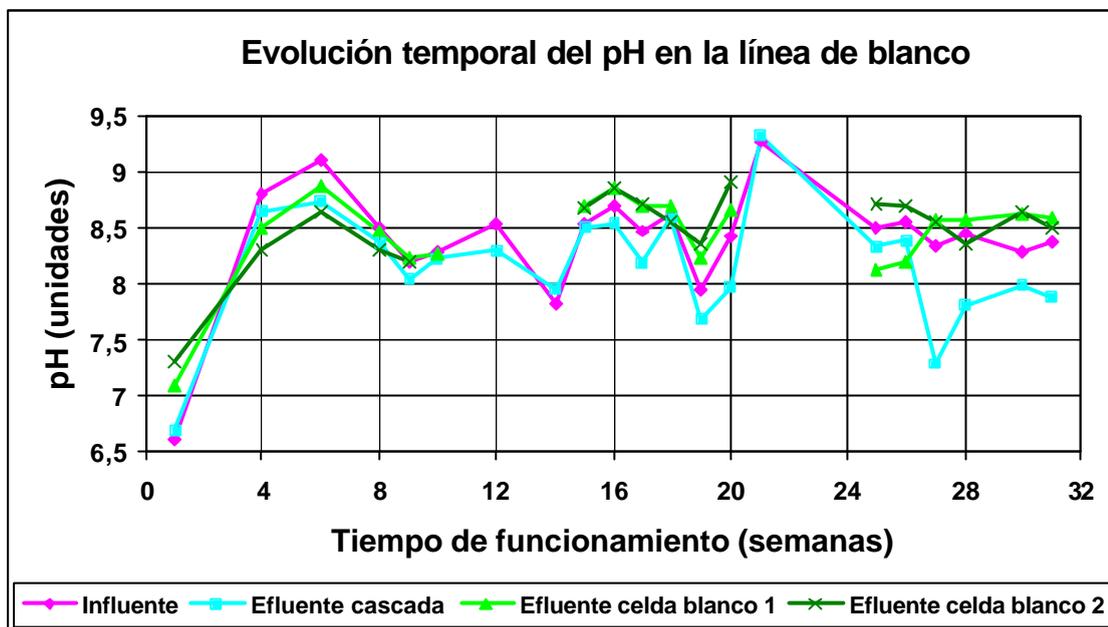


Fig. 85. Evolución del pH de la solución en la línea de blanco, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.

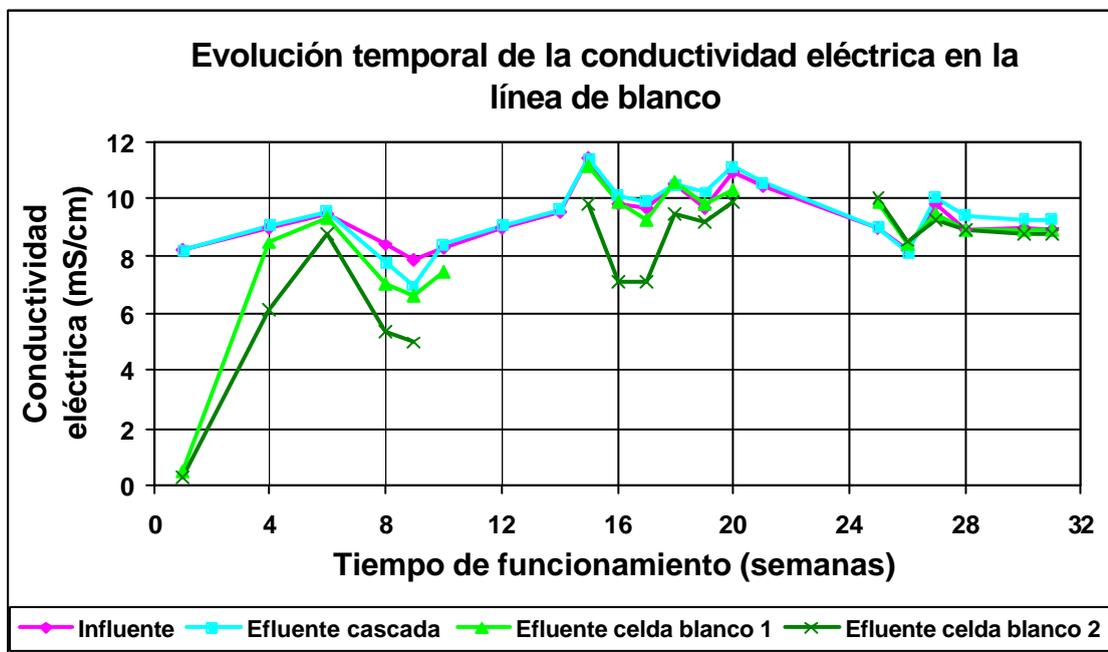


Fig. 86. Evolución de la conductividad eléctrica de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.

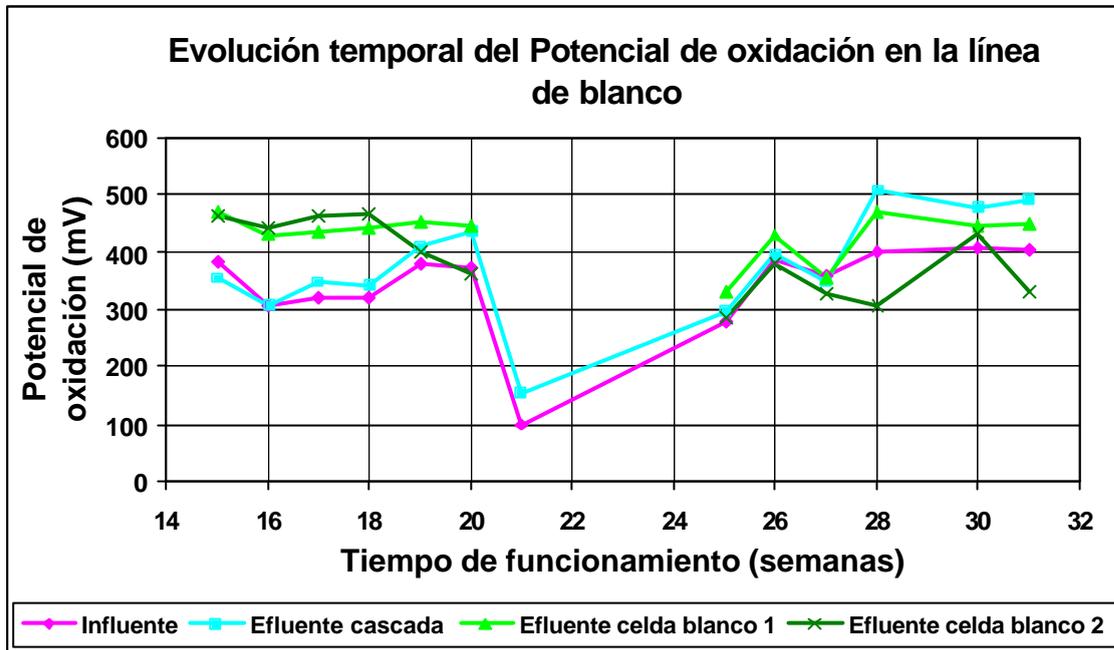


Fig. 87. Evolución del potencial de oxidación de la solución en la línea de tratamiento, durante el tiempo de funcionamiento del sistema.

En este caso, también se midieron con la misma frecuencia los valores de la turbidez de la solución y de su contenido en oxígeno disuelto. Al igual que en el caso de la línea de tratamiento, la constancia de las medidas en cada punto de muestreo a lo largo del tiempo sugiere que se resuman sus valores medios, que se pueden ver en la tabla 16:

Punto de muestreo	Influente	Efluente cascada	Efluente celda "blanco 1"	Efluente celda "blanco 2"
Turbidez (ntu)	80,02	21,14	4,08	6,59
DO (mg/l)	6,95	8,15	7,8	7,9

Tabla 16. Valores medios de los registros de turbidez y oxígeno disuelto de la solución, en los diferentes puntos de la línea de blanco

Al igual que en el caso anterior, una vez descritas las evoluciones de los parámetros básicos de la solución al atravesar la línea del blanco, restaría analizar



lo que ocurre con los niveles de cianuro disuelto en la línea de blanco. Su evolución se encuentra representada en la figura siguiente (88):

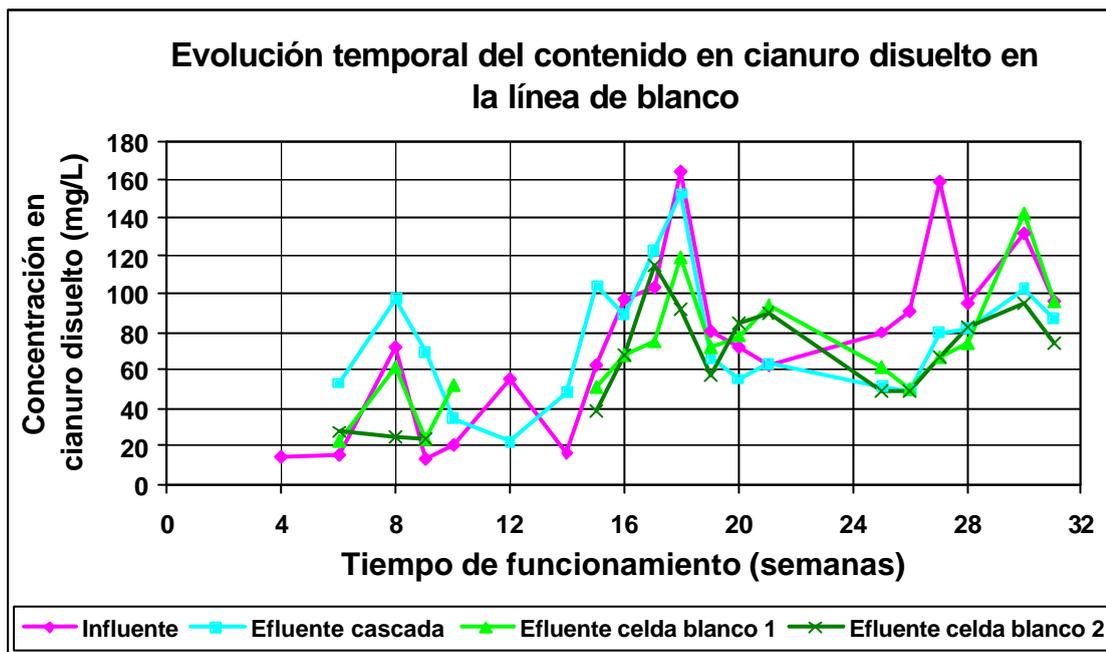


Fig. 88. Evolución del contenido en cianuro disuelto de la solución en la línea de blanco, durante el tiempo de funcionamiento del sistema

Celda “blanco 1”:

El paso de la solución por el sustrato inerte durante un tiempo aproximado de 70 horas no parece provocar efecto alguno sobre el pH de la misma, aunque existe una cierta tendencia ascendente durante las últimas semanas de tratamiento (entre media y una unidad en el último mes). En cuanto a la conductividad eléctrica de la solución, ya desde el principio del ensayo muestra una tendencia decreciente, con un valor medio del descenso en la celda de 0,34 mS/cm. En lo que se refiere al potencial de oxidación, muestra de nueva una tendencia oscilante: hasta la semana 27 aumenta, tras el paso de la solución por la celda, en varias decenas de mV. A partir de ese punto, la solución a la salida de la celda tiene un carácter oxidante ligeramente menor que a la entrada. Todas las variaciones



descritas, como cabía esperar, son de muy poca entidad, si se exceptúa que la solución sigue perdiendo sólidos en suspensión (un descenso medio en la turbidez de algo más de 17 ntu). Los niveles de oxígeno disuelto en los pares de datos influente-efluente apenas difieren.

Los efectos de la grava silíceo sobre el contenido en cianuro de la solución no parecen ser despreciables, pero tampoco previsibles. Si comparamos los pares de valores influente-efluente de la celda “blanco 1” en cuanto a su contenido en cianuro disuelto, el conjunto de datos presenta amplios intervalos de variación. Aproximadamente, en la mitad de las muestras, el efluente presenta una concentración inferior al influente, y en la otra mitad, al contrario. Además, se registran datos enormemente llamativos, como aumentos puntuales del contenido en cianuro disuelto de la solución de varias decenas mg/l al atravesar la celda.

Celda “blanco 2”:

Al igual que en el caso anterior, el valor del pH de la solución no sufre cambios dignos de mención tras atravesar la celda “blanco 2”. La conductividad eléctrica desciende, desde el inicio del ensayo hasta la semana 25, en un valor medio de 1 mS/cm; a partir a partir de este punto, deja de notarse el descenso y la solución sale de la celda con la misma cantidad de iones disueltos que tenía al entrar. En cuanto al potencial de oxidación, se mantiene constante hasta la semana 18, punto a partir del cual presenta una tendencia al descenso, en un valor bastante constante, en torno a 70 mV. De nuevo cabe decir que las variaciones observadas, si bien algo más marcadas que en la celda anterior, no son importantes cuantitativamente, en este caso incluyendo también la turbidez y el contenido en oxígeno disuelto.

A pesar de que cabría esperar un comportamiento análogo al de la celda “blanco 1” (idéntica en dimensiones, relleno y tiempo de residencia), en la figura 88 se observa que tras su paso por la celda “blanco 2”, la solución pierde parte de



contenido en cianuro disuelto. En efecto, la curva que muestra los valores del efluente de la celda en casi todos los casos se encuentra por debajo de la que indica los valores del influente. En términos medios globales, la reducción alcanzada es de 10,6 mg/l en ambas celdas (lo que significa una reducción de un 14,1%, teniendo en cuenta el valor medio del influente a la celda a lo largo del tiempo).

En lo que respecta a la evolución de los contenidos en cianuro WAD y cianuro SAD a lo largo de la línea de blanco (ambas celdas en conjunto) se tiene:

- Cianuro WAD: se degrada naturalmente, hasta un nivel medio similar (si bien algo superior) al alcanzado en la línea de tratamiento. La solución entra en la primera celda promediando 15 mg/l de estos complejos y sale de la segunda con un contenido medio de 0,5 mg/l.
- Cianuro SAD: sigue un comportamiento análogo al descrito para el parámetro anterior. El valor medio a la salida es de 6 mg/l.

Según lo comentado anteriormente, la evolución temporal tanto de los parámetros analizados in situ como de los niveles de cianuro disuelto sugieren que es durante las últimas semanas (una vez estabilizado el sistema) cuando comienzan a mostrarse más claras las tendencias de los parámetros monitorizados. Así, si se considera la evolución del pH, potencial de oxidación y contenido en cianuro disuelto de la solución en los principales elementos del sistema (tanto en la línea de tratamiento como en la de blanco) a lo largo del sistema durante las últimas 6 semanas, se obtiene la situación que queda reflejada en las figuras 89, 90 y 91:

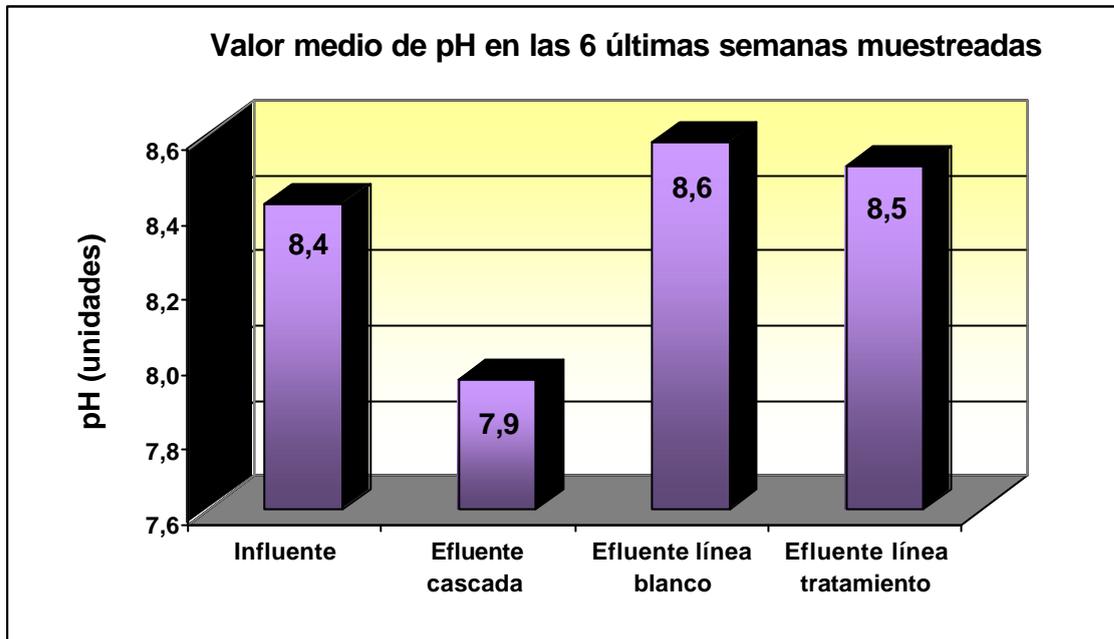


Fig. 89. Evolución del pH de la solución en cada una de las líneas del sistema, durante las 6 últimas semanas muestreadas.

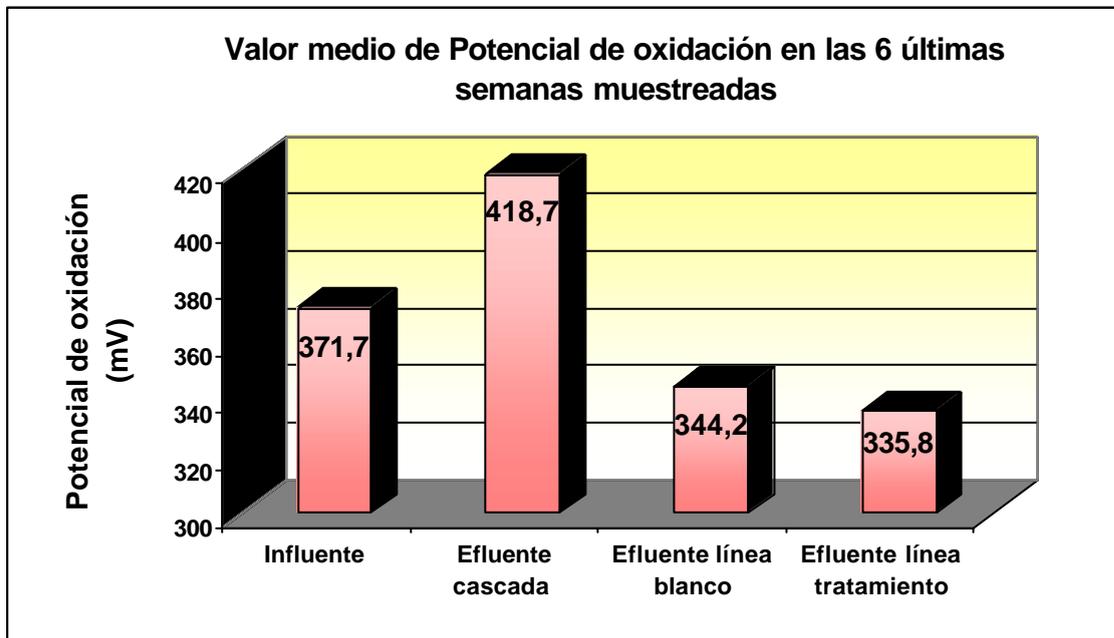


Fig. 90. Evolución del potencial de oxidación de la solución en cada una de las líneas del sistema, durante las 6 últimas semanas muestreadas.

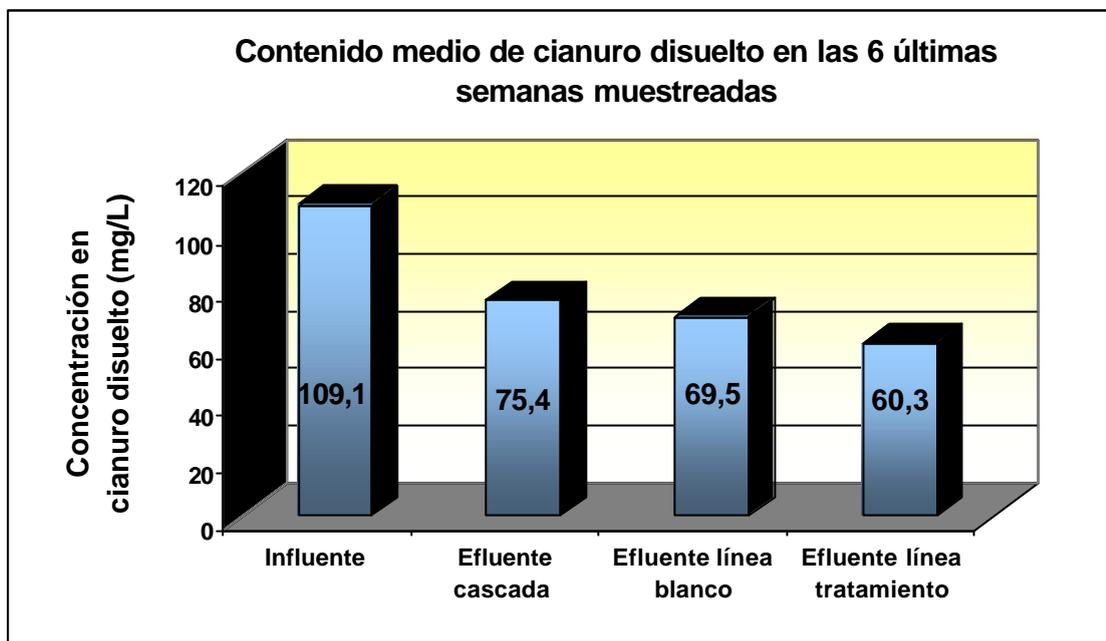


Fig. 91. Evolución del contenido en cianuro disuelto de la solución en cada una de las líneas del sistema, durante las 6 últimas semanas muestreadas.

En las últimas semanas de funcionamiento, se puede entonces precisar un poco más lo que ocurre en cada línea:

Cascada de aireación:

El paso de la solución por la unidad de pretratamiento deriva en un descenso de pH en media unidad, acercándose a valores neutros. El potencial de oxidación, como resulta razonable pensar, aumenta en un valor medio de 47 mV, y el contenido en cianuro disuelto, se reduce notablemente, desde 109,1 mg/l (valor medio a la entrada) hasta 75,4 mg/l (valor medio a la salida), lo que supone una tasa de eliminación de un 30,9%.



Línea de tratamiento:

Tras atravesar los sustratos de las celdas aerobia y anaerobia, la solución recupera el valor de pH que tenía al comienzo de la experiencia. Por el contrario, la solución pierde claramente potencial oxidante (83 mV) tras haber estado sometida a condiciones reductoras y su contenido en cianuro disuelto desciende en 15,1 mg/l, esto es, una tasa de eliminación de un 20%, la mayor parte en la celda aerobia.

Línea de blanco:

La recuperación del nivel original de pH también se alcanza en este caso, así como una reducción en el valor del potencial de oxidación, aunque en menor medida (74 mV). La atenuación natural que sufre el cianuro disuelto en la solución resulta en una eliminación media de 5,9 mg/l para el conjunto de las dos celdas de esta línea (es decir, un 7,82% con respecto a la cantidad media inicial).

7.3.1.3. Cascada de aireación (postratamiento)

Los efluentes de las dos líneas de tratamiento son evacuados por esta última cascada hasta una arqueta desde donde es recirculada a la balsa de estériles. La vía de evacuación fue diseñada de nuevo en forma de cascada, ya que un postratamiento de aireación sería beneficioso, y muy preferible a la circulación por un conducto cerrado y subterráneo. El problema en este caso es que el influente de la cascada es una mezcla de dos soluciones con parámetros físico-químicos diferentes. Esto, unido a la corta longitud de esta unidad, hace que de su comportamiento se puedan extraer pocas conclusiones; lo más destacable es una ligera tendencia media al descenso del pH (0,2 unidades) y del contenido en cianuro, si se comparan con la media aritmética de los valores correspondientes a los efluentes de las dos líneas del sistema (los caudales medios de salida de cada



una de ellas resultan ser muy aproximadamente iguales, en torno a 1,6 l/min (los influentes desde la primera cascada a las dos líneas son de 2 l/min, correspondiendo la pérdida principalmente a fenómenos de evaporación, ya que la infiltración al subsuelo desde las celdas se puede considerar nula).

7.3.2. Sustratos

Celda anaerobia:

Debido a que los resultados de la sección anterior sugieren que la eliminación de cianuro disuelto en la solución sería claramente mejor en la celda aerobia, se realizó un análisis más riguroso de cómo el cianuro queda retenido en el sustrato de la segunda celda. Para el análisis de la retención de cianuro y metales en el sustrato de la primera celda, se tomaron dos muestras representativas del estiércol a la entrada y a la salida de la celda. Tras el clásico proceso de secado, molienda y separación por tamaños, se procedió al análisis del contenido en metales de la fracción inferior a 125 μm , mediante fluorescencia de rayos X. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (17). Todas las concentraciones están expresadas en partes por millón (mg/kg):

Elemento	Fe	Cu	Zn	Pb	As	Mn	Sr	Te	Sb
Concentración	9950	444	63,4	17,2	50,2	437	58,2	241	120

Tabla 17. Contenido en metales y metaloides del sustrato de la celda anaerobia al final del experimento.

Comparando los valores obtenidos tras el ensayo con los iniciales (ver tabla 11), se puede ver cómo la mayoría de los metales que la solución contiene, quedan retenidos en cierta medida en el sustrato orgánico. No es recomendable establecer a partir de los datos anteriores tasas de eliminación de metales, ya que es razonable pensar que parte de la contaminación metálica incorporada al



sustrato no se derive de la descontaminación de la solución cianurada. Esto es debido a que la solución lleva un porcentaje muy elevado de sólidos en suspensión del tamaño de micras, y que buena parte de estas partículas pasan a través de las celdas, con lo que la baja velocidad del flujo provocaría que queden fijadas al sustrato (hecho que, por otra parte queda demostrado con los descensos de los valores de la turbidez). Estas partículas, como se ha descrito con anterioridad, son el propio mineral molido, rico en metales. En cualquier caso, cabe hacer notar los notables incrementos del contenido medio del sustrato en Cu (16 veces), As (5 veces), Sb (30 veces) y Te (17 veces), tras ser atravesado por la solución.

Celda aerobia:

Dado que es en esta celda donde tiene lugar la descontaminación de la solución en mayor medida, se llevó a cabo un análisis más completo del sustrato. Se realizó un muestreo sistemático del sustrato de esta celda, como sigue: se establecieron 9 puntos de muestreo sobre la superficie de la celda, según la siguiente figura (92):

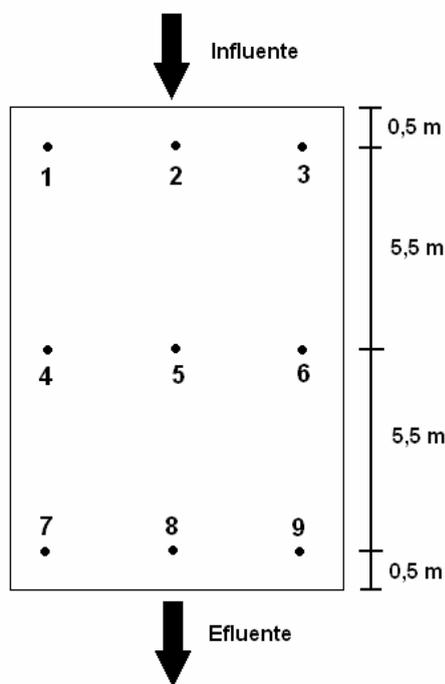


Fig. 92. Situación de la toma de muestras del sustrato de la celda aerobia.

En cada uno de los puntos de muestreo se tomaron dos muestras de 1 kg cada una: la primera, corresponde a los primeros 25 cm de sustrato y la segunda, a los 25 cm siguientes. Tras secar las muestras en un horno a 60°C, fueron desechados los cantos de granulometría superior a 2 cm y molidas manualmente en un mortero cerámico. Posteriormente se procedió a un tamizado de la muestra, recuperándose la fracción de granulometría inferior a 125 μm para su análisis. El análisis de contenido en metales se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X, y los resultados se muestran en la siguiente tabla (18), donde la letra “S” indica muestra superficial (0-25 cm) y la letra “P” indica muestra profunda (25-50 cm). Todos los resultados están expresados en partes por millón (mg/kg):



Muestra	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Sb	Te
1S	38,8	239,6	87,4	472,4	21990,4	158,8	342,6
1P	27,5	225,8	77,6	429,2	21593,6	271,2	324,2
2S	30,3	259,4	106,5	976	23091,2	283,8	411,6
2P	39,1	229,8	86,6	492,8	22092,8	216	394,6
3S	29,5	233,6	54,3	453,2	24192	146,9	441,6
3P	43,6	206,6	83,7	496,8	22489,6	228,8	272
4S	38,3	219	41,5	379	21094,4	327,2	434,4
4P	31,7	120,6	49,5	246,6	17497,6	268,2	313
5S	31,	209,4	73,2	388,8	21095,5	283,4	269,8
5P	26,6	108,4	49,1	201,3	18688	<LOD	389,6
6S	23,6	119,8	<LOD	181,5	17689,9	<LOD	<LOD
6P	19,6	114,3	75,5	135	19200	<LOD	395
7S	27,9	207	<LOD	436,4	23296	<LOD	299,8
7P	36,7	93,8	49,9	228	18099,2	<LOD	453,6
8S	29,5	235,2	63,2	464,8	22489,2	<LOD	466,4
8P	35	251,6	82,8	474,4	24294,4	264,4	334
9S	28,7	252,8	78	451,6	22489,6	367,4	251,6
9P	37,3	205,8	69,5	463,3	21196,8	178,2	411,6
MEDIA	32	196,3	70,5	409,5	21254,4	249,5	365

Tabla 18. Contenido en metales y metaloides del sustrato de la celda aerobia al final del experimento.

El símbolo <LOD indica que el elemento se encuentra en la muestra en una concentración por debajo del límite de detección del equipo (los límites de detección son 25 mg/kg para el Zn, 120 mg/kg para el Sb y 150 mg/kg para el Te, para los tiempos de medida empleados en el análisis).

La apreciación que se hacía en cuanto al cálculo de tasas de eliminación en el caso anterior (celda anaerobia) es de nuevo válida en esta celda. De la



observación de los datos de la tabla 18 se sigue que las mayores concentraciones de metales, espacialmente, se alcanzan a la entrada y a la salida de la celda. Como ejemplo más representativo, se tomará el caso del Cu, que es el metal que se encuentra en mayores concentraciones en la solución: si se representa gráficamente su distribución a lo largo del sustrato, se obtiene la siguiente figura (93):

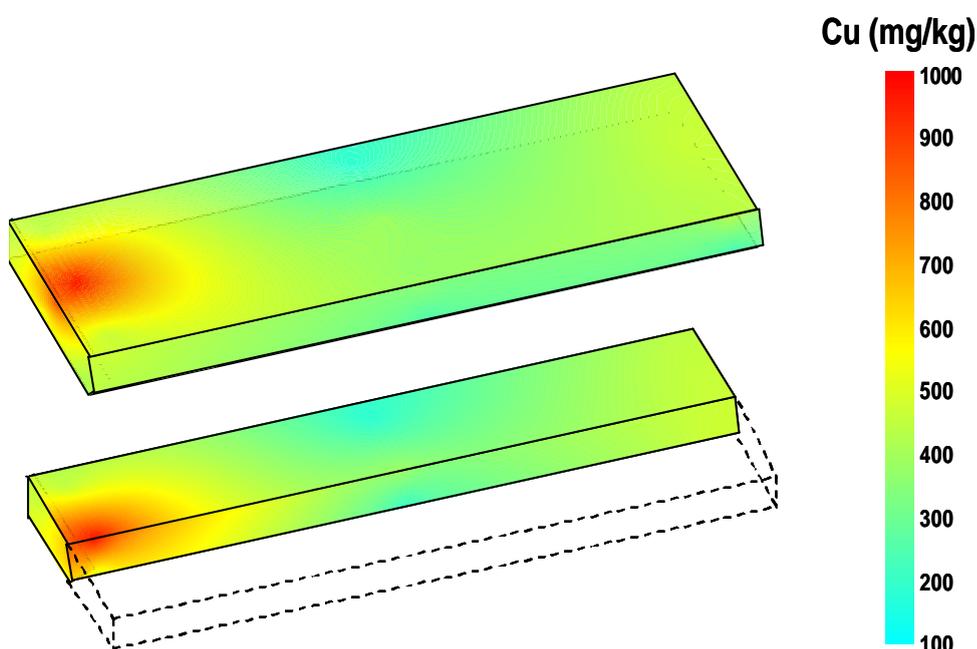


Fig. 93. Distribución espacial del contenido en Cu en el sustrato de la celda aerobia, tras 8 meses de funcionamiento. Distribución superficial y según una sección longitudinal.

Antes del comienzo del tratamiento, se comprobó que éste no contenía contaminación antrópica por cianuro. Al final del tratamiento, se tomaron dos muestras de 2 kg cada una (una a la entrada y otra a la salida de la celda) de sustrato, a 50 cm de profundidad, mediante un muestreador manual. Estas muestras fueron preparadas mediante la misma metodología descrita anteriormente y enviadas a la Facultad de Geosciences de la Univeridad de Bochum (Alemania), para realizar el análisis de su contenido en cianuro total



mediante una digestión ácida en vía húmeda. En ambos casos se obtuvieron valores muy similares, con una media de 10,7 mg de cianuro total/kg, ligeramente superior a la correspondiente al compost utilizado como sustrato en el humedal de laboratorio. Extrapolando el dato a la totalidad del sustrato de la celda, se tendría:

$$\text{Volumen de sustrato: } 12 \text{ (m)} \cdot 4 \text{ (m)} \cdot 0,5 \text{ (m)} = 24 \text{ m}^3.$$

La densidad media del material es de 2,6 g/cc, luego la cantidad de sustrato se calcula como sigue:

$$24 \text{ (m}^3\text{)} \cdot 2,6 \text{ t/m}^3 = 62,4 \text{ t} = 62.400 \text{ kg},$$

con lo que el cianuro eliminado mediante absorción/adsorción por las fases minerales del sustrato resulta ser de $62.400 \text{ kg} \cdot 10,7 \text{ mg/kg} = 667.680 \text{ mg}$ de cianuro, es decir, 667,7 kg. Durante todo el periodo de funcionamiento, la media del contenido en cianuro disuelto del influente de esta celda (punto de muestreo número 3) resultó ser de 68,9 mg/l, que a un caudal de 2 l/min durante 30 semanas (se descuentan dos semanas por paradas del sistema) implica el paso de 41.671 kg de cianuro por la celda. El porcentaje retenido por el suelo es entonces de un 1,6% durante las 66 horas de tiempo de residencia medio, estimado teóricamente.

Por último, cabe hacer notar en este punto que se realizaron análisis bacteriológicos de muestras de solución recogidas en cada uno de los puntos de muestreo, para detectar y, en su caso, cuantificar la existencia de bacterias del género *Pseudomonas*, muy comunes y cuyo efecto oxidante sobre los compuestos cianurados es bien conocido (Meehan, 2001). El resultado fue nulo en los puntos de muestreo 1, 2, 4 y 6 y la presencia de varias especies fue detectada en las muestras 3 y 5 (como ya se ha comentado), poniendo de manifiesto que éstos microorganismos solamente habitan las celdas de la línea de tratamiento, y que resisten bien las agresivas condiciones del medio. En estas dos muestras se



procedió a continuación al análisis de una de las especies más comunes, la *Pseudomonas fluorescens*, con resultado nulo.

7.3.3. Vegetales

Se han realizado análisis de concentración de metales en los tejidos vegetales en muestras de las diferentes partes de las plantas utilizadas en la celda aerobia. Los valores iniciales, en el momento de ser transplantados y antes del comienzo del tratamiento, se han mostrado en la tabla 13. Tras un periodo de 8 meses de funcionamiento del sistema, fueron de muestreados y preparados de igual forma que se hiciera con las iniciales, extremando la precaución con las muestras de raíz, para evitar la contaminación de la muestra por partículas de suelo, que podrían falsear el resultado. En este caso, el análisis del contenido en metales se llevó a cabo de nuevo por fluorescencia de rayos X. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (19). Las unidades son en todos los casos partes por millón (mg/kg):

Elemento	Raíz	Tallo	Hojas
Mo	10,9	<3	5
Cu	1569	332	715
Pb	12,7	<9	<8
Zn	39	29	27
Mn	387	115	354
Fe (%)	5619	1169	3219
As	54	8	21,5
Hg	<6	<4	<5

Tabla 19. Contenido en metales y metaloides (ppm) en las diferentes partes de los vegetales, tras un periodo de 8 meses de funcionamiento del sistema.



En este caso no se han detectado importantes incrementos de contenidos metálicos, a excepción del caso de Cu, que, como se ha dicho, es el único metal que se encuentra en solución en concentraciones apreciables. La siguiente figura (94), compara los contenidos en Cu en las diferentes partes de la planta, antes y después del tratamiento. Este metal se concentra preferentemente en la parte radicular (raíz y rizoma, 313 veces su valor inicial), mientras que en el tallo y en la flor queda retenido en menor medida (66 y 130 veces, respectivamente):

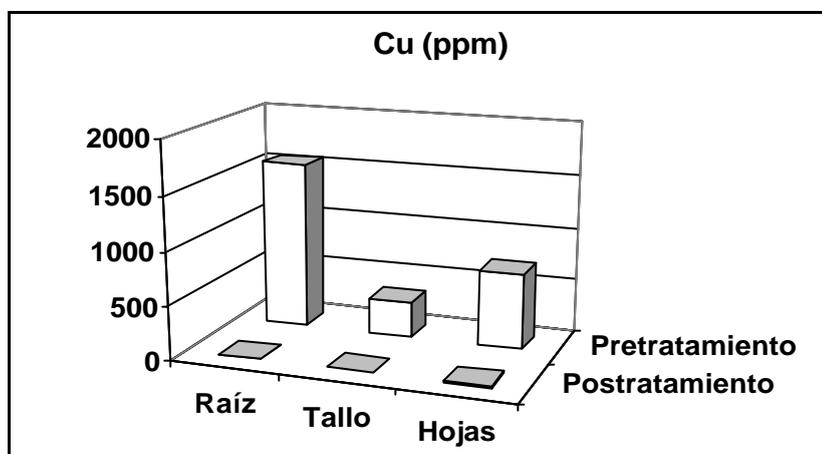


Fig. 94. Contenidos en Cu en las diferentes partes de los vegetales, antes y después del tratamiento

7.4. INTERPRETACIÓN

A continuación, a partir de las expresiones de la evaluación de la eficiencia de sistemas pasivos (humedales) descritas y discutidas en el capítulo 4, se pasa al cálculo de las tasas de eliminación de contaminantes obtenidas con el sistema ensayado. Se presenta entonces, en el primer subapartado, en qué medida son eliminados los siguientes contaminantes: cianuro (en sus formas disuelto, WAD y SAD), amoníaco, sulfatos, nitratos y cobre (no son analizados todos ellos en cada una de las unidades del sistema).

En la segunda parte de este apartado, se discuten los mecanismos de eliminación del contaminante objeto de estudio, el cianuro, en cada una de las unidades del sistema.



7.4.1. Tasas de eliminación obtenidas

Para los cálculos de las tasas de eliminación de contaminantes se procederá como anteriormente, detallando lo que ocurre en cada una de las unidades del sistema, ya que esta información resulta de mayor interés práctico.

Cascada de aireación:

En el periodo de funcionamiento del sistema, los únicos contaminantes que han estado sujetos a procesos de eliminación han sido el cianuro disuelto y los iones nitrato y nitrito. Como se aprecia en la figura 84, esto ocurre a partir de la semana 16 de tratamiento. Como valores medios de contenido en cianuro disuelto, en todo el periodo, se tienen 78,4 mg/l en el influente y 75,4 mg/l en el efluente. Así, se eliminan un promedio de 3 mg/l. Como se comentaba en el apartado 4.4, las unidades óptimas para evaluar la eliminación lograda, tienen dimensiones de masa/tiempo. Entonces, la cantidad de cianuro disuelto eliminada por día sería:

Con un caudal medio de 4 l/min, al cabo de 24 horas (un día) descendieron por la cascada un total de 5760 litros. Multiplicando este valor por la tasa promedio anterior (3 mg/l), se obtiene un resultado final de 17280 mg, es decir, 17,28 g/día.

Realizando el mismo cálculo para las últimas seis semanas de tratamiento, el promedio eliminado es muy superior (33,7 mg/l), con lo que el resultado final es de 194,12 g/día.

Reiterando el cálculo una vez más para los nitratos (nitrato + nitrito), su eliminación media en la cascada de aireación es de 5,5 mg/l (con un valor medio del influente de 24,9 mg/l), lo que significa una tasa de 15,84 g/día.



Celda anaerobia:

En esta segunda unidad, cabe considerar eliminaciones importantes de las siguientes especies:

- **Cianuro disuelto:** el valor medio del efluente de la celda es de 68,9 mg/l, luego la eliminación promedio resulta de 6,5 mg/l y la cantidad de cianuro disuelto que se elimina en las condiciones de operación de esta celda resulta de 18,72 g/día.
- **Cianuro WAD:** los niveles medios de estos compuestos son de 15 mg/l en el influente y de 1 mg/l en el efluente. Así, se eliminan 40,32 g/día de cianuros disociables en ácidos débiles.
- **Cianuro SAD:** de un valor medio de 20 mg/l a la entrada se pasa a 7 mg/l a la salida, con lo que se logran eliminar, en condiciones anerobias, 13 mg/l de estos compuestos, lo que significa un promedio de 37,44 g/día.
- **Amoníaco:** el paso de la solución a través del sustrato de esta celda provoca la eliminación de 48 mg/l de este compuesto, promediando el efluente 443 mg/l. En unidades de masa/tiempo, son 138,24 g/día.
- **Nitratos** (nitrato + nitrito): disminuye su concentración en 9,4 mg/l, rebosando de la celda la solución tratada con un contenido medio de 10 mg/l. Así, la eliminación alcanzada para estos iones es de 27,07 g/día.
- **Cobre:** se reduce el contenido en este metal en la solución desde un valor medio de 29,6 mg/l a la entrada de la celda hasta un valor medio final de 3,09, lo que supone una eliminación de 76,35 g/día.



Celda aerobia:

El paso de la solución por esta celda durante 66 horas, combinando condiciones aerobias y anaerobias, provoca la eliminación de los siguientes contaminantes, con diferentes eficiencias:

- **Cianuro disuelto**: disminuye su concentración hasta un valor promedio de 59,1 mg/l, resultando así una tasa de eliminación de 9,8 mg/l, que es la mejor media para este contaminante. En términos de masa/tiempo, resultan eliminados de la solución 28,22 g/día.
- **Cianuro WAD**: en las condiciones de operación de la celda, el contenido residual de 1 mg/l de estos compuestos se ve disminuido hasta un valor medio de 0,14 mg/l, inferior a los límites más comunes de descarga a cauces públicos (p. e., 0,2 mg/l en Canadá y Estados Unidos, 0,05 mg/l en Suecia). La cantidad media eliminada en esta celda es entonces de 2,48 g/día.
- **Cianuro SAD**: de una concentración media de 7 mg/l a la entrada, la solución sale de la celda conteniendo un promedio de 4 mg/l. Se eliminan entonces en esta celda 3 mg/l de cianuros “fuertes”, o lo que es lo mismo, 8,64 g/día.
- **Amoníaco**: los 443 mg/l que de este compuesto transporta la solución a la entrada, se eliminan en su recorrido por la celda una media de 37 mg/l, lo que significa una eliminación media global de 106,56 g/día.
- **Nitratos** (nitrato + nitrito): como las otras especies nitrogenadas comentadas con anterioridad, se eliminan de la solución una media de 6,2 mg/l (de 10 mg/l a 3,8 mg/l) de estos compuestos tras su paso por la celda. El dato final es entonces 17,86 g/día.



- **Cobre:** tras atravesar la celda anaerobia, el contenido medio en cobre de la solución es ya muy reducido: 3,09 mg/l. A pesar de ello, en esta segunda celda se reduce a valores inferiores a 1 mg/l (0,56 mg/l de promedio). La eliminación media es de 7,29 g/día.

Las dos celdas que constituyen la línea de blanco son exactamente iguales en dimensiones, en caudal y en la naturaleza del sustrato. Aunque sus espesores de relleno son ligerísimamente diferentes (y, por consiguiente, lo mismo le ocurre al tiempo de residencia), es muy razonable suponer que los procesos de eliminación de contaminantes (es decir, de degradación natural) tienen lugar en la misma medida en ambas celdas. Así, en este caso (línea de blanco), se realizará un comentario de lo que ocurre con los contaminantes estudiados en el conjunto de las dos celdas:

- **Cianuro disuelto:** disminuye su contenido desde 75,4 mg/l a la salida de la cascada de aireación hasta un valor medio de 64,8 mg/l a la salida de la segunda celda. En conjunto (ambas celdas) se consigue una eliminación media de 30,53 g/día.
- **Cianuro WAD:** la reducción alcanzada en la línea de blanco es comparable a la alcanzada en la línea de tratamiento. De un valor medio de 15 mg/l a la entrada de la primera celda, la solución abandona la segunda celda promediando 0,5 mg/l, lo que supone una eliminación media de 41,76 g/día.
- **Cianuro SAD:** la disminución en la concentración de este parámetro no es tan elevada como la lograda en la línea de tratamiento, pero sí notable, ya que de una concentración promedio de 20 mg/l en el influente se pasa a 7 mg/l en el efluente. Así, se consigue una eliminación de 37,44 g/día.



- Amoníaco: experimenta una importante reducción en los lechos de grava, llegando su disminución media a los 143 mg/l. La cantidad de gramos por día que se eliminan en las dos celdas es de 411,84.
- Nitratos (nitrato + nitrito): su concentración no se ve afectada por el recorrido de la solución por la línea de blanco.
- Cobre: se comporta de una forma parecida al cianuro SAD, ya que se elimina en buena medida (20,1 mg/l como promedio), pero no se alcanzan las eficiencias de la línea de tratamiento. La tasa de retención de este metal en la grava es, para las dos celdas, de 57,89 g/día.

Por último, simplemente cabe hacer notar que en la cascada de aireación dispuesta a la salida, apenas se ha observado variación en los parámetros físico-químicos de la solución.

A continuación, se resumen todos los datos comentados en forma de tabla (20). Las unidades (primera columna) son como siguen: (1): cascada de aireación, (2): celda anaerobia, (3): celda aerobia, (4): celda anaerobia + celda aerobia, (5): celda “blanco 1” + celda “blanco 2” (línea de blanco).

La leyenda para la primera fila es la siguiente:

- X_{in} : concentración media en el influente (mg/l).
- X_{ef} : concentración media en el efluente (mg/l).
- $X_{in} - X_{ef}$: diferencia de concentraciones influente-efluente (mg/l).
- X_{rem} (g/día): cantidad de contaminante eliminada por día.
- X_{rem} (g/día/m²): cantidad de contaminante eliminada por día y por metro cuadrado de superficie.
- %: tanto por ciento de contaminante eliminado, con respecto a su concentración inicial en cada unidad.



El símbolo (*) indicado en las columnas de Nitratos, indica que los valores reflejados en dichas filas corresponden a la suma nitrato + nitrito.

Unidad	Contaminante	X_{in} (mg/l)	X_{ef} (mg/l)	$X_{in} - X_{ef}$ (mg/l)	X_{rem} (g/día)	X_{rem} (g/día/m ²)	%
Cascada	CN disuelto	78,4	75,4	3	8,64	-	3,8
	Nitratos*	24,9	19,4	5,5	15,84	-	22,1
Celda anaerobia	CN disuelto	75,4	68,9	6,5	18,72	0,39	8,6
	CN WAD	15	1	14	40,32	0,84	93,3
	CN SAD	20	7	13	37,44	0,78	65
	Amoniaco	491	443	48	138,24	2,88	9,8
	Nitratos*	19,4	10	9,4	27,07	0,56	48,5
	Cobre	29,6	3,1	26,5	76,35	1,59	89,5
Celda aerobia	CN disuelto	68,9	59,1	9,8	28,22	0,59	14,2
	CN WAD	1	0,14	0,86	0,02	$4 \cdot 10^{-4}$	86
	CN SAD	7	4	3	8,64	0,18	42,9
	Amoniaco	443	406	37	106,56	2,22	8,4
	Nitratos*	10	3,8	6,2	17,86	0,37	62
	Cobre	3,1	0,56	2,64	7,29	0,15	81,9
Celda aerobia y celda anaerobia	CN disuelto	75,4	59,1	16,3	46,94	0,49	21,6
	CN WAD	15	0,14	14,86	41,60	0,43	99,1
	CN SAD	20	4	16	46,08	0,48	80
	Amoniaco	491	406	85	244,8	2,55	17,3
	Nitratos*	19,4	3,8	15,6	44,92	0,47	80,4
	Cobre	29,6	0,56	29,04	83,63	0,87	98,1
Celda "blanco 1" y celda "blanco 2"	CN disuelto	75,4	64,8	10,6	30,53	0,31	14,1
	CN WAD	15	0,5	14,5	41,76	0,43	96,7
	CN SAD	20	7	13	37,44	0,39	65
	Amoniaco	491	348	143	411,84	4,29	29,1
	Nitratos*	19,4	22,6	-	0	0	0
	Cobre	29,6	9,5	20,1	57,89	0,60	67,9

Tabla 20. Resumen de los valores de las eficiencias en cuanto a la eliminación de contaminantes en las diferentes celdas y líneas del tratamiento.



7.4.2. Mecanismos implicados en la eliminación

Para la interpretación de los resultados de las secciones anteriores, centrados en la evolución de los contenidos en cianuro de la solución a lo largo del sistema se tendrán en cuenta dos bases teóricas: los mecanismos de degradación del cianuro (ver figura 22) y el ciclo del nitrógeno, representado en la figura siguiente (95):

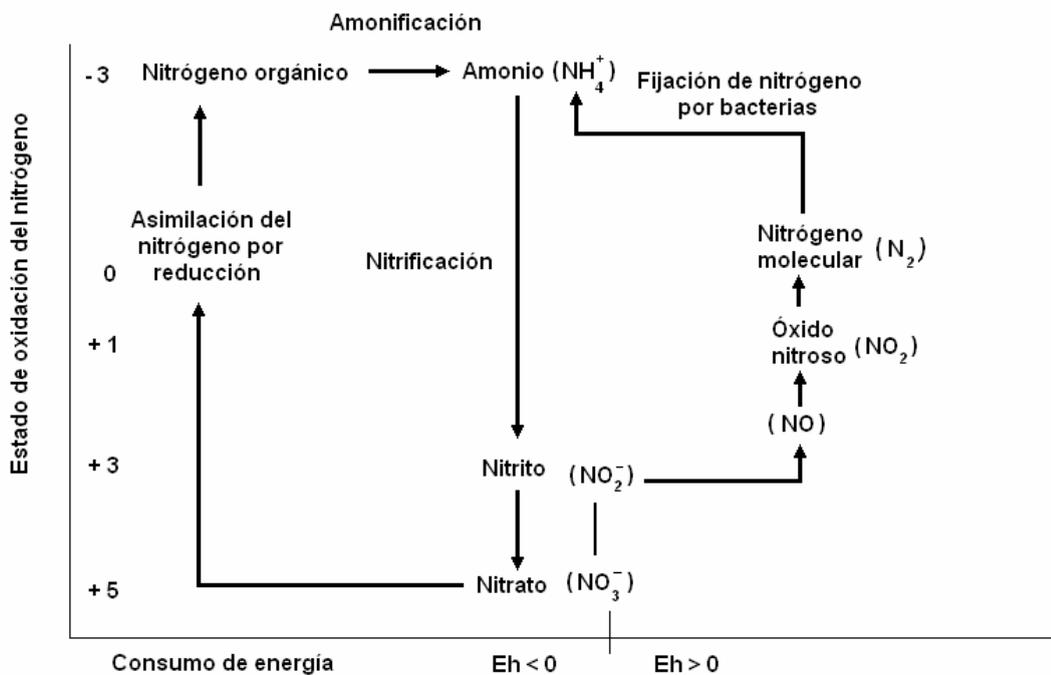


Fig. 95. Ciclo del nitrógeno (modificado de Meehan, 2001).

A su vez, la elección del ciclo del nitrógeno como fundamento teórico se debe a que, al ser los productos de degradación del cianuro compuestos nitrogenados, se pueden establecer o razonar a partir de este esquema, las rutas o mecanismos más probables de degradación. En algunos trabajos (Meehan, 2001) se llega a sugerir que para evaluar el comportamiento del cianuro en cualquier medio resulta más interesante conocer los contenidos en amonio, amoníaco y



nitratos que en cianuro WAD o cianuro SAD. Siguiendo esta recomendación, se han elegido los parámetros de control del sistema estudiado (complementarios a los análisis de cianuro), como se puede ver en la tabla 10.

El análisis de los mecanismos implicados se lleva a cabo, una vez más, unidad por unidad.

Cascada de aireación:

Según se ha visto en la sección anterior, los únicos componentes que se eliminan en cierta medida en el pretratamiento son el cianuro disuelto (3 mg/l) y el contenido en nitratos (en adelante, a no ser que se especifique lo contrario, al hablar de “nitratos”, se hará referencia a la suma de nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-)). Las observaciones de las figuras 81, 82 y 83 y la tabla 15 revelan además, ligeros incrementos en el contenido en oxígeno disuelto y el potencial de oxidación de la solución, así como un descenso, también moderado, del pH.

De la observación de la figura 5 se sigue que un descenso del pH favorece que la fase mayoritaria en forma de cianuro libre sea el ácido cianhídrico, compuesto que a 26 °C se volatiliza (a presión atmosférica). Además, en los niveles de pH que se han medido, la fase gaseosa es la dominante. El mecanismo más probable que indirectamente provoca la eliminación del contaminante es, de acuerdo con algunos estudios anteriores (Botz y Mudder, 2000; Mudder, 1999) la acidificación de la solución por efecto del CO_2 atmosférico. La disminución del contenido en nitratos apoya esta hipótesis, ya que si el cianuro se degradase preferencialmente por otras vías en las condiciones oxidantes, según la figura 22 se notarían incrementos (aunque débiles) en los niveles de amoníaco, cosa que no ocurre.



Por otra parte, la eliminación de los nitratos, según la parte izquierda de la figura 95, es razonable pensar que se debe a su reducción, al ser el potencial de oxidación elevado, para formar nitrógeno orgánico.

Celda anaerobia:

Tras el paso de la solución por esta celda, todos los contaminantes estudiados se degradan en mayor o menor medida, siendo en general, buenas o muy buenas las eliminaciones de los cianuros metálicos más habituales (cianuro WAD y cianuro SAD), así como las correspondientes al cobre. Para el cianuro disuelto, el amoníaco y los nitratos, la eliminación conseguida es moderada.

Son en cierto modo contradictorios los datos de las tasas de eliminación calculadas para el cianuro disuelto y para el cianuro WAD, ya que las analíticas del primeros estarían a la vez incluyendo a la mayor parte del cianuro WAD (o incluso todo) y parece paradójico que, por término medio se eliminen solamente 6,5 mg/l de cianuro disuelto y 14 mg/l de cianuro WAD en esta primera celda. A este respecto cabría decir que debe de ser considerado como más riguroso el primer dato, pues se ha calculado a partir de un número mucho mayor de resultados.

En la celda de comparación en la línea de blanco (“celda blanco 1”), la eliminación media alcanzada de cianuro disuelto, resulta ser de 4,5 mg/l. Teniendo en cuenta el tipo de sustrato, en este caso cabe pensar que los mecanismos de degradación natural son los responsables de esta eliminación. Una vez en la celda “blanco 1”, la solución está expuesta durante las horas de luz a los efectos de la radiación ultravioleta en mucha mayor medida que en la celda anaerobia, lo que provocará la disociación de los cianuros de hierro (ferro y ferricianuros). El pH de la solución no cambia de forma apreciable durante su paso por la celda “blanco 1” (incluso en valores medios globales, se aprecia que aumenta dos décimas de unidad), encontrándose siempre por debajo de 8,5



unidades, región en la que la forma volátil del cianuro libre es la predominante. Así, al ser considerable el tiempo de residencia de la solución en la celda considerable, la volatilización podría estar jugando cierto papel, sobre todo en épocas de temperatura media elevada. En la celda “blanco 1”, otros mecanismos de degradación natural como adsorción/desorción en fases minerales y/o oxidación biológica (se comprobó que en las celdas de la línea de blanco no había presencia de bacterias del género *Pseudomonas**). La hidrólisis del cianuro tampoco se cree que sea un mecanismo relevante, ya que liberaría los iones formiato y amoníaco, y no se ha notado incremento de este último.

En general, se podría decir entonces que, teniendo en cuenta el efecto de degradación natural comentado, el paso de la solución por la mezcla sustrato orgánico y grava silíceo durante 70 horas provoca una eliminación media de 2 mg/l de cianuro disuelto debido a la interacción solución-sustrato y a las condiciones del medio. Las medidas del potencial de oxidación dentro de la celda han puesto de manifiesto que las condiciones del sistema son cercanas a las anaerobias, luego es lógico pensar que al menos el margen de eliminación logrado en la celda anaerobia con respecto a su equivalente en el sistema de blancos (2 mg/l) es debido a procesos derivados de actividad biológica (oxidación, asimilación) y a adsorción y absorción de compuestos cianurados en los componentes del sustrato. Sí cabe afirmar en esta celda la existencia de varias especies del género *Pseudomonas* (aunque no de la especie más común, que se sabe degradadora del cianuro, la *Pseudomonas fluorescens*). Sin embargo, es muy probable que esa cantidad sea superior a 2 mg/l, ya que parte de la degradación alcanzada en la celda “blanco 1” sea debida, como ya se ha comentado, al efecto que la luz solar ejerce sobre la solución, que no es tan intenso en la celda aerobia.

El valor de la concentración de amoníaco disminuye en una cantidad apreciable, aunque no elevada, lo que pone en duda el carácter realmente

* Análisis realizado en el laboratorio ANAQUA (Oviedo)



anaerobio del sistema. Tal vez una cierta compactación del sustrato haya hecho descender su conductividad hidráulica, con la consiguiente formación de rutas preferenciales de circulación por su parte superficial, donde no se llega a alcanzar la anaerobiosis. La ruta más probable para la eliminación del nitrato y el nitrito, según la figura 95, es una desnitrificación, que consiste en una reducción no asimilatoria del nitrato (microorganismos que en condiciones anaerobias utilizan al nitrato y al nitrito como aceptores de electrones, generando NO y N₂) y la posible fijación del nitrógeno molecular por las bacterias anaerobias, aunque los reducidos valores de su concentración no permiten asegurarlo con certeza.

La eliminación del cobre se debe a que queda retenido en los componentes del sustrato. También se puede suponer cierta precipitación del metal en forma de sulfuro, en las zonas donde localmente el sistema sea más anóxico.

Celda aerobia:

En la tabla 20 se puede observar que en las 66 horas que teóricamente tarda la solución en atravesar la celda, aquella pierde una media de 9,8 mg/l de cianuro disuelto. Su celda de comparación promedia una eliminación de 6,1 mg/l del mismo parámetro.

En este caso, las concentraciones de cianuro WAD y cianuro SAD eliminadas son coherentes con la cifra de cianuro disuelto. La misma consideración que se realizaba en la celda anterior a cerca de la degradación fotolítica de los cianuros de hierro, es válida en este caso, aunque al trabajar esta celda con una lámina de agua notable, el efecto de la luz solar sería más importante, en cuanto a su potencial degradador, que en la celda anaerobia.

Como se ha comentado anteriormente, un 1,6% (ver apartado 7.3.2) del cianuro total que atraviesa la celda queda incorporado al sustrato y se conserva como tal en dicho medio (es decir, algo más de 1 mg/l). Para llegar hasta un



porcentaje de eliminación media del 14,2% (9,8 mg/l), además de los mecanismos de degradación natural (principalmente degradación fotolítica y volatilización) se podrían considerar la oxidación biológica (en esta celda también se ha demostrado la existencia de varias especies del género *Pseudomonas*), y quizá la hidrólisis, ya que el amoníaco que libera el proceso podría ser asimilado por las plantas y/o absorbido por las arcillas del sustrato, que al tener carga superficial negativa pueden atrapar cationes. Según el ciclo del nitrógeno (figura 95), a valores positivos del potencial de oxidación, los iones nitrito y nitrato son asimilados por microorganismos derivando en la producción de nitrógeno orgánico, susceptible de amonificarse (al poseer carga negativa, no son susceptibles de ser absorbidos en el sustrato).

Además, el sustrato y las condiciones de operación de la celda han demostrado ser aptas para la eliminación de concentraciones residuales de cobre, llegando la concentración de la solución tratada a valores por debajo de 1 mg/l.

De los mecanismos posibles de eliminación del cianuro propuestos por Smith y Mudder (1999), restaría comentar otros dos: la precipitación por formación complejos estables e insolubles y la oxidación a cianato. Se propone que, en las condiciones de operación, ninguno de estos dos mecanismos debe de actuar, ya que, en el primer caso, el proceso implica la formación de complejos metálicos de ferri y ferrocianuro, y como se ha visto, la solución no posee concentraciones importantes de metales pesados (a excepción del cobre, que se elimina por otras vías) y en el segundo, la reacción de oxidación solamente es efectiva en presencia de catalizadores no presentes en este caso (TiO_2 , CdS y/o ZnO).

Como consideración final, se puede afirmar que el tratamiento de la solución es más eficaz en la línea de tratamiento para los contaminantes estudiados (21,6% frente a 14,1% para la eliminación de cianuro disuelto, 80%



frente a un valor medio nulo para el conjunto nitrito + nitrato y un 98,1% frente a un 67,9% para la eliminación del cobre).

7.5. PROPUESTA DE DISEÑO DE UN SISTEMA PASIVO A ESCALA REAL TRAS LA CLAUSURA DE LA ACTIVIDAD MINERA

Finalmente, se procederá a sugerir el diseño de un sistema pasivo a escala real para el tratamiento de la solución residual que quedaría en la balsa de estériles de una mina local en el momento en que cesase la producción de oro.

Actualmente se encuentran almacenados unos 10.000 m³ de solución, que promediarían (según se ha visto en el capítulo 7), entre 70 y 80 mg/l de cianuro disuelto. Aunque sí es cierto que los valores del cianuro total pueden ser ligeramente más elevados que los correspondientes al cianuro disuelto, también hay que tener en cuenta que esta solución habrá perdido una parte importante de compuestos cianurados por procesos de degradación natural (principalmente por fotólisis, volatilización e hidrólisis). Un valor clásico del contenido en cianuro en balsas de estériles en el momento de la clausura son 50 mg/l (Bowell, comunicación personal).

El caudal de trabajo se debería fijar en función de la superficie total de tratamiento, y ésta, a su vez, en función de la disponibilidad de terreno. En el caso particular que nos ocupa, no habría limitación de espacio, pues se podría disponer de grandes extensiones de superficie, por ejemplo, de escombreras restauradas. Resulta entonces más oportuno establecer un periodo total de tratamiento, que podría ser un plazo de un año (lo que, por otra parte, permitiría estudiar los efectos de la temperatura y la precipitación, no cabiendo esperar la colmatación de sustratos y/o sistemas de distribución).

En un flujo constante, un caudal a tratar de 10.000 m³ durante un año significa muy aproximadamente 19 l/min (27,4 m³/día).



El primer elemento que se sugiere en el sistema final es un tanque que actúe reteniendo los sólidos en suspensión. Aunque cabe esperar que la solución a tratar no lleve la misma cantidad de sólidos en suspensión que las soluciones que se han ensayado tanto en laboratorio como en campo (la mayor parte habrá quedado sedimentado en el fondo de la balsa, tras un tiempo de residencia más o menos largo en la misma), la implementación de unidades que eviten la entrada de sólidos en suspensión en los sustratos es relativamente sencilla y sería muy beneficiosa. En resumen, se puede pretender una eliminación de un material denso de su suspensión, siendo éste de escaso valor (una ganga metalúrgica). Así, el objetivo es eliminar la fase fraccionada, recuperando el disolvente (la solución cianurada) lo más puro posible: se trata de una clarificación. Atendiendo a la teoría de la sedimentación en flujo horizontal, el caso de estudio correspondería a partículas discretas y aisladas que no cambian de densidad ni de forma al descender por el seno del líquido. Tomando un criterio conservador, la carga superficial que en la literatura específica se sugiere para estas condiciones, se encuentra en torno a $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$. Con el caudal sugerido ($27,4 \text{ m}^3/\text{día}$), se precisará entonces de una superficie de 14 m^2 de superficie en el clarificador, con lo que éste puede ser una celda de 10 m de longitud y $1,5 \text{ m}$ de anchura (y podría ser igual en altura).

Como segundo elemento del sistema, se sugiere la construcción de una cascada de aireación, con una longitud de 60 m , escasa pendiente y con un salto entre escalones superior a 5 cm . Los elementos constructivos pueden ser similares en anchura a los utilizados en el sistema piloto (cumplirían así el criterio detallado en el capítulo 4 para asegurar una buena aireación, con el caudal de trabajo sugerido). La interfase aire/solución se podría maximizar disponiendo grava de naturaleza inerte en la superficie de cada escalón.

A continuación se propone el establecimiento de una celda que posea un sustrato muy rico en materia orgánica: mejorando el diseño del sistema piloto, una



mezcla de estiércol natural y materia mineral podría ser apta. Tanto la grava silícea como la materia arcillosa se han mostrado como materiales con un poder de retención de complejos cianurados no muy elevado, si lo comparamos con estudios anteriores. Así, sería oportuno emplear en la mezcla materiales carbonosos, bauxita o feldespato. La lámina de agua debe ser muy somera y la profundidad del sustrato, no superior a 25 cm, en consonancia con el reducido caudal y para evitar condiciones de anaerobiosis. Si se adopta de nuevo el criterio de Sobolewski para el diseño de la unidad, habría que considerar lo siguiente:

$Q = 19 \text{ l/min} = 27397 \text{ l/día}$, que con un contenido medio de 50 mg/l de cianuro disuelto significarían 1,37 kg de cianuro al día. Así, serían necesarios 1370 m² de tratamiento. Como la eliminación de cianuro disuelto se ha mostrado mejor en condiciones aerobias, se sugiere que 1/3 de la superficie se emplee en esta celda, que combina condiciones aerobias y anaerobias, y los 2/3 restantes, en una celda básicamente aerobia.

Así, en este primer caso se trataría de construir una celda (por supuesto, impermeabilizada) de 460 m². Respetando la relación 1:3 para las dimensiones ancho : largo, la unidad tendría 12,4 ~ 12,5 m de ancho y 37,15 ~ 37,5 m de largo. La profundidad del sustrato es de 25 cm, lo que supone un volumen de 117,2 m³ de mezcla de materia mineral y materia orgánica. Medida en laboratorio, la porosidad de la mezcla resulta de un 30%, con lo que el tiempo de residencia de la solución en esta primera celda sería (idealmente) 31 h.

Para el paso entre ambas celdas, se sugiere un canal abierto y aéreo, no siendo necesaria una longitud grande.

La última unidad consiste en una celda aerobia, que trabaje con una lámina de agua de unos 15 cm, y con un sustrato puramente mineral que permita el desarrollo de vegetación. Para alcanzar los 1370 m² necesarios (según criterio de Sobolewski), restaría una superficie de 910 m², que quedaría dispuesta según un



rectángulo de 17x 53 m. La profundidad del sustrato podría ser igual que la anterior (25 cm), lo que llevaría a un volumen de 225 m³. El material de relleno bien podría ser un suelo arenoso-arcilloso (para combinar un buen comportamiento hidráulico y como portante de vegetación) mezclado en una proporción elevada con feldespatos (material estéril de la mineralización) molidos. A la mezcla se le puede suponer una porosidad media, como en el caso anterior, de un 30%, con lo que el tiempo de residencia de la solución en esta segunda celda resulta de 59,2 h.

Con las mezclas sugeridas como sustrato, de buena porosidad, no cabe esperar problemas de estancamiento ni de circulación de la solución, luego se puede trabajar alimentando a las celdas por la parte inferior del sustrato, siendo los dispositivos de evacuación de la solución por rebose, igual que en el sistema piloto ensayado.

El diseño anteriormente descrito se muestra gráficamente en la siguiente figura (96), donde todas las cotas están expresadas en metros.

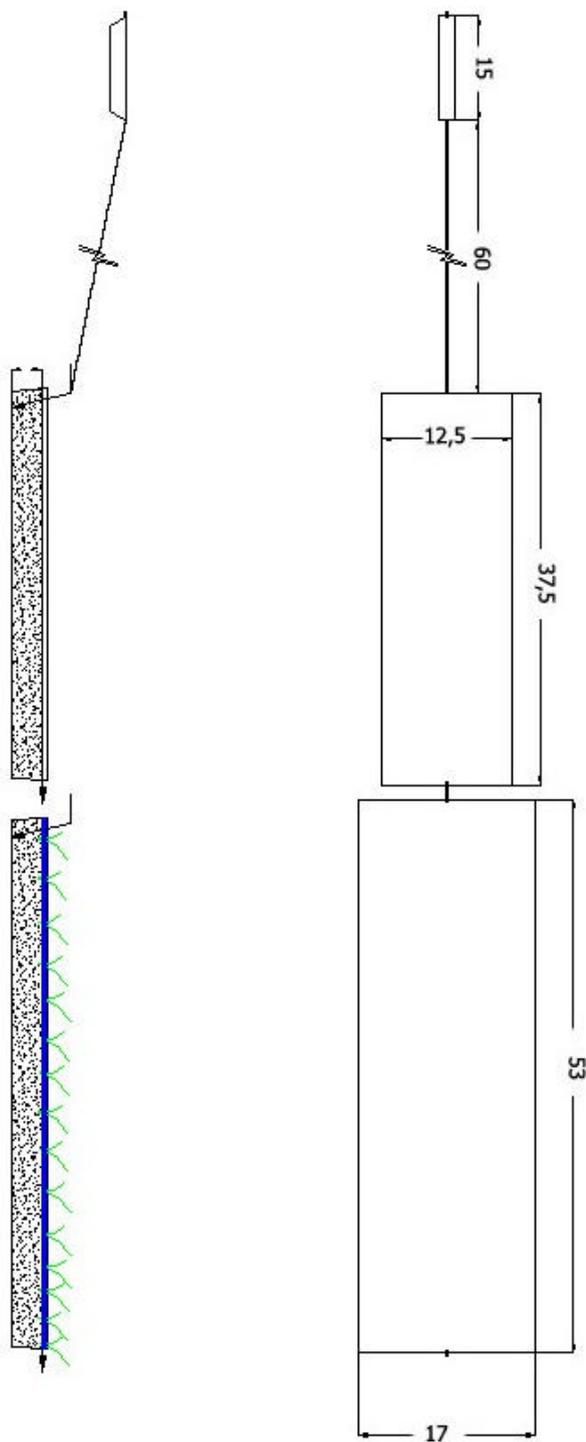


Fig. 96. Diseño propuesto del sistema pasivo definitivo a escala real



8. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la realización de experiencias de laboratorio de diversa índole y de su aplicación a la implementación de un sistema pasivo a escala piloto para la eliminación de los niveles de cianuro disuelto en los efluentes residuales de procesos de cianuración, se deducen las siguientes conclusiones:

Tratamiento de soluciones cianuradas:

- Los efluentes directos de los procesos convencionales de lixiviación aplicados en la producción de oro (cianuración) y los efluentes de los procesos de detoxificación de las soluciones anteriores no se encuentran en su estado óptimo para ser tratados exclusivamente por métodos pasivos, ya que su carga contaminante puede variar mucho en periodos reducidos de tiempo y contienen además una gran cantidad de sólidos en suspensión. En este sentido, sería interesante continuar la investigación mediante la aplicación de tecnologías pasivas a las soluciones que queden almacenadas tras la clausuras de las operaciones metalúrgicas, que gozarán de una mayor estabilidad físico-química (homogéneas en composición – aunque ésta no lo sea en el tiempo- y con una turbidez menor, lo que facilitará mucho la implementación de un sistema de tratamiento eficaz, así como el funcionamiento del mismo).
- En rangos de concentraciones de cianuro total de varias decenas de mg/l, y con caudales reducidos (de hasta 5 l/min) se pueden obtener reducciones totales en los contenidos de cianuro del orden de 0,17 mg/l/m² mediante su tratamiento con tecnologías pasivas que incluyan condiciones de aireación y circulación a través de sustratos de distintas naturalezas, combinando condiciones aerobias y anaerobias. Los posibles metales que existan en solución, así como los iones nitrato y nitrito, son eliminados



mucho más eficazmente (si se considera el tanto por ciento de eliminación): las tasas de eliminación son de 0,16 mg/l/m² en el primer caso y en torno 0,3 mg/l/m² en el segundo.

- Una parte importante de la eliminación del cianuro de la solución (en torno al 10-15%) se debe a mecanismos de degradación natural de estos compuestos, tales como la volatilización de fases gaseosas y la degradación fotolítica, y no es debida a su paso por los sistemas físico-químicos que se crean en las unidades del sistema diseñado.
- Dado que, por motivos técnicos, en la parte experimental de este trabajo se ha operado por encima de los criterios de dimensionamiento sugeridos en trabajos anteriores, es previsible que utilizando caudales menores la eliminación de el (los) contaminante(s) sea más elevada.
- Los compuestos que se forman cuando el ión cianuro se liga con los metales más comunes (Cu, Zn, Cd, Ni, Fe, Au, Ag, Pb...), cuando están presentes en concentraciones de hasta 30 mg/l son eliminados mediante tecnologías pasivas (con áreas de tratamiento similares a las ensayadas) con una eficacia notable, del orden del 80% o superior.
- Los valores del pH y de la conductividad eléctrica de estos efluentes no se ven afectados de forma sustancial tras su tratamiento mediante los métodos pasivos ensayados, por lo que sus niveles de iones disueltos (principalmente no metálicos, como sulfatos, sodio y carbonatos) no sufren tampoco variaciones importantes en su concentración.
- Las condiciones aerobias parecen ser más efectivas que las anaerobias, a efectos de la eliminación del contaminante estudiado. Es lógico que haya ocurrido así, ya que los principales métodos aplicados en la detoxificación de residuos de procesos de cianuración se fundamentan en el proceso de oxidación del cianuro a cianato.



- Tras el tratamiento aplicado (sistema pasivo a escala piloto), los niveles de cianuro disuelto son demasiado elevados como para permitir la descarga directa a los sistemas de aguas superficiales. La misma afirmación resulta aplicable a la concentración de sulfatos y de amoníaco. En este sentido, si el objetivo del tratamiento es el anterior, se debería pensar en el diseño de un sistema semi-pasivo mediante el empleo de algún reactivo de acidifique la solución antes de llevarla a un sistema de celdas, con un buen tratamiento de aireación. También resultaría interesante la inoculación de microorganismos que se hayan probado eficaces en la eliminación de cianuro o mecanismos de distribución de la solución similares a los empleados en la lixiviación en pila.
- Una tecnología pasiva que trabaje al servicio de una solución procedente de un proceso de cianuración requiere un mantenimiento simple, pero relativamente frecuente (no más de una vez cada dos semanas). Para que el sistema desarrolle su funcionamiento con normalidad, es necesario retirar, al menos con la periodicidad antes citada, los lodos depositados en las celdas de sedimentación (que son elementos necesarios) y las placas de calcita y aragonito que se forman, a modo de “costra” en los sistemas de distribución del caudal.
- Los sustratos de naturaleza arenosa-arcillosa se han mostrado ligeramente más efectivos que los orgánicos (estiércol) y el compost comercial como absorbentes de compuestos cianurados y de metales (los primeros en un orden de unidades/decenas de mg/kg y los metales en órdenes de hasta varios centenares).
- Si bien no se obtiene una clara correlación entre la eficacia del funcionamiento del sistema pasivo a escala piloto y la temperatura, sí se



observa una cierta variación estacional y un mejor funcionamiento del sistema en los meses estivales.

- En una medida incluso superior a los sustratos, los vegetales utilizados desarrollan un importante papel como depuradores de contaminación metálica de la solución a tratar, ya que son capaces de incrementar sus contenidos iniciales en metales de varias decenas a varios cientos de veces (caso del Cu), principalmente en sus partes radiculares, tras varios meses de tratamiento. Además, es importante hacer notar que resisten bien las condiciones agresivas a las que son sometidas, teniendo en cuenta la elevada toxicidad de la solución.
- Finalmente, cabe hacer notar que el presente trabajo se debe tomar como un paso previo al estudio de la viabilidad que presentan los sistemas pasivos para el tratamiento de las fracciones líquidas que queden almacenadas en las balsas de estériles de minas de oro. Éstas tendrán unos niveles de compuestos tóxicos bien por debajo de las soluciones que se han utilizado en este trabajo y su descontaminación podría ser más satisfactoria por métodos pasivos.

Metodología de trabajo:

De todos los inconvenientes encontrados durante el desarrollo del presente estudio, cabe hacer una serie de apreciaciones que podrían servir para su aplicación en otros trabajos que sigan esta línea de investigación:

- El comportamiento en solución del ión cianuro y sus compuestos (metálicos y derivados) es extremadamente complejo, así como sus metodologías analíticas. Así, se recomienda, en la medida de lo posible, la utilización de métodos de análisis estándar (ASTM o APHA) y realizar validaciones periódicas de los datos obtenidos. Dado que en la mayoría de



los métodos se emplea, como paso final del análisis, una determinación colorimétrica, es de especial importancia haber eliminado los sulfatos en la medida que resulte posible, pues provocan una gran interferencia. Además, es fundamental seguir rigurosamente todas las instrucciones de almacenamiento y preservación de las muestras (para periodos superiores a 12 horas), pues los contenidos en cianuro pueden variar mucho si no se toman las medidas oportunas. La solución objeto de estudio debe ser tomada siempre en un recipiente opaco, pues la degradación fotolítica puede jugar un papel cuantitativamente muy importante.

- Es conveniente adoptar como parámetro principal de monitorización el nivel de cianuro total (o, en su defecto, cianuro disuelto), independientemente que la solución haya sido previamente detoxificada. Con frecuencia, se trabaja con el cianuro WAD, parámetro que puede ser muy inferior al cianuro total.
- Siempre que se pretenda evaluar el comportamiento del cianuro, se deben analizar, también en la medida de lo posible, el contenido de la solución en sus productos de degradación (amonio y amoníaco, nitrato, nitrito, cianato, tiocianato y ácido fórmico), así como medir el pH, el potencial de oxidación y la alcalinidad de la solución, para tener así una idea completa de las rutas de degradación, lo que permitiría potenciar los mecanismos más eficaces. En el presente estudio, no ha sido posible una monitorización tan detallada, por lo que es posible que se haya infravalorado la acción de alguno de los mecanismos de eliminación del contaminante dentro del sistema estudiado.
- A partir de las experiencias de laboratorio, y para evitar cálculos erróneos en las tasas de eliminación de contaminantes, se recomienda el empleo de trazadores en la solución (al menos una vez por unidad, y cada vez que se



varíe el caudal de tratamiento) para comprobar la veracidad de los tiempos de residencia calculados teóricamente. El establecimiento de canales preferenciales de flujo es prácticamente inevitable en las implementaciones a escala de campo, y este dato puede llegar a ser muy distante del teórico.

- Si se emplean en un sistema pasivo unidades anaerobias, se han de tomar las precauciones oportunas (tanto durante la fase de construcción como durante la de funcionamiento) para asegurar que realmente se mantienen las condiciones anóxicas en su interior, lo que no siempre resulta sencillo de llevar a cabo en la práctica.

Recomendaciones:

Tras el análisis del comportamiento del sistema piloto, procede terminar este apartado realizando una serie de sugerencias que podrían servir como guía en el diseño de nuevos sistemas. Son las siguientes:

- Las cascadas de aireación resultan útiles para potenciar la aireación y la oxigenación de la solución a tratar, para lo que se deben diseñar con caídas importantes (varios centímetros) entre cada escalón
- Se debe establecer, antes de comenzar el tratamiento propiamente dicho, una celda de amplias dimensiones a modo de decantador (acudiendo a la teoría de la sedimentación) que asegure una buena eliminación de los sólidos en suspensión que lleva la solución, de forma que se eviten paradas por mantenimiento, alargando a la vez la vida útil de los sustratos y mejorando la eficiencia del sistema.
- En la medida de lo posible, se debe ejecutar la obra del sistema en un lugar con buena velocidad del viento, que provocará una dispersión más rápida del ácido cianhídrico que se volatilice, a la vez que permite el empleo de



hidro-aireadores en la superficie de las unidades que trabajen con cierta lámina de solución. Mediante este método, se pueden lograr incrementos del orden de un 20% en los niveles de oxígeno disuelto en la solución.

- Si se usan celdas rellenas de sustrato, como potencial descontaminador, se recomienda que la profundidad del mismo no sea superior a los 25-30 cm, si el flujo (superficial o subsuperficial) es horizontal. De esta forma, la escasa profundidad del sustrato es sinónimo de una gran área superficial, lo que favorece el contacto aire/solución, a la vez que se evitarán problemas de estancamiento de la solución.
- Si se decide incorporar una unidad anaerobia, se sugiere diseñarla, para asegurar las condiciones anóxicas en su interior, de forma que el flujo sea vertical (tipo RAPS).
- Dada la importante cantidad de cal que se utiliza en los tanques de lixiviación del proceso de extracción del oro, es probable la obstrucción, a corto/medio plazo de los sistemas de distribución de flujo del sistema (principalmente por precipitados de calcita) luego es importante que sea sencillo el acceso y la limpieza de éstos.
- En el caso del sistema piloto estudiado, resulta de gran interés, como línea futura de investigación, seguir ensayado los efectos que se logran con mayores cargas contaminantes (mayores caudales) y con otros sustratos, para poder establecer comparaciones y sugerir datos más fiables, así como el diseño de un sistema que pudiese ser viable a escala real, con ciertas garantías de funcionamiento.





REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALESII, B.A. y W.H. FULLER, 1976: *The mobility of three cyanide forms in soil*. Libro de Proceedings del congreso "Hazardous Waste Research Symposium", USEPA Report EPA-600/9-76-015, USEPA, Cincinnati, Ohio.

BARTON, P., C.A. HAMER y D.C. KENNEDY, 1978: *Analysis of cyanides in coke plant wastewaters effluents*. Journal Water Pollution. Control Federation. p. 234-239.

BOTZ, M.M. y T.I. MUDDER, 2000: *Modelling of natural cyanide attenuation in tailings impoundments*. Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 17, No 4. p. 228-233.

BOTZ, M.M., 2001: *Overview of Cyanide Treatment Methods*. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, p. 28-30.

BOUCABEILLE, C. et al., 1994: *Microbial degradation of metal complexed cyanides and thiocyanate from mining wastewaters*. Environ Poll. Vol. 84, No 1, p. 59-67.

BOUCABEILLE, C., A. BORIES y P. OLLIVIER, 1995: *Degradation of thiocyanate by a bacterial co-culture*. Biotechnol Lett. Vol. 16, No 4, p. 425-430.

BRODERIUS, S. y L.L. SMITH, 1980: *Direct photolysis of hexacyanoferrate complexes: Proposed applications to the aquatic environment*. US Environmental Protection Agency Report 600/3-80-003.

CALLAHAN M.A. et al., 1979: *Water-related environmental fate of 129 priority pollutants*. Vol. 1. EPA, Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, Washington DC.

CAMPBELL, C.S. y M.H. OGDEN, 1999: *Constructed wetlands in the sustainable landscape*. John Wiley and Sons, New York., 270 p.



CEPEDAL HERNÁNDEZ, M.A., 2001: *Geología, mineralogía, evolución y modelo genético del yacimiento de Au-Cu de "El Valle-Boinás" (Belmonte, Asturias)*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. Inédita. 278 p.

CHAPATAWALA, K.D., G.R.V. BABU, E.R. ARMSTEAD, E.M. WHITE y J.H. WOLFRAM, 1995: *A kinetic study of the bioremediation of sodium cyanide and acetonitrile by free and immobilized cells of Pseudomonas putida*. Applied Biochemistry and Biotechnology, No 51/52, p. 717-726.

CHAPMAN, J., W. COEDY, T. MUDDER, M. BOTZ, M. NAHIR y O. MELO, 2003: *Enhanced natural degradation of cyanide and related compounds in an abandoned tailings lake using mono-ammonium phosphate (MAP)*. Proceedings del congreso "Assessment and remediation of contaminated sites in Arctic and Cold Climates", Edmonton, Canadá.

CHATWIN, T.D., 1990: *Cyanide attenuation/degradation in soil*. Final report: Resource Recovery and Conservation Company, Salt Lake City, Utah.

CICERONE, R.J. y R. ZELLNER, 1983: *The atmospheric chemistry of hydrogen cyanide (HCN)*. J. Geophys. Res., No 88, p. 10689-10696.

CLARKE, L.B., 1995: *Coal mining and water quality*. IEA Coal Research, IEACR/80. Londres, 99 p.

COTTON, F.A. y G. WILKINSON, 1972: *Advanced Inorganic Chemistry* 3rd ed, Interscience. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-17560-9.

CRAVOTTA, C.A. y M.K. TRAHAN, 1999: *Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage*. Applied Geochemistry, No 14, p. 581-606.

CRITES, R., G. DOMBECK, R. WATSON y C. WILLIAMS, 1997: *Removal of metals and ammonia in constructed wetlands*. Water Environment research, No 69 (2), p. 132-135.



CROWDER, A.A., J.M. BRINSTON, S. VANDERKLOF y M.R. KING, 1977: *The aquatic macrophytes of some lakes in southeastern Ontario*. Naturaliste Can., No 104, p. 457-464.

DIAZ GONZALEZ, T.M., 1995: *La vegetación de los humedales. Selección de plantas*. Seminario sobre depuración de aguas de tormenta, residuales, urbanas y de mina, por humedales naturales y construidos. E. T. S. de Ingenieros de Minas de Oviedo. Universidad de Oviedo.

E.P.A., 1992: *Drinking criteria for cyanide* (Final Revised, January 1992). Environmental Criteria and Assessment Office.

E.P.A., 1994: *Technical report: treatment of heap leaches and tailings*. EPA 530-R-94-037 NTIS PB94-201837. Washington.

FALLON, R.D., 1992: *Notes: Evidence of a hydrolytic route for anaerobic cyanide degradation*. Applied and Environmental Microbiology, No 58 (9), p. 3163-3164.

FERNÁNDEZ RUBIO, R., 1995: *Tratamiento biológico de aguas en pantanales. Tecno-ambiente*. Seminario sobre "Depuración de aguas de tormenta, residuales, urbanas y de mina, por humedales naturales y construidos". E.T.S. de Ingenieros de Minas de Oviedo, p. 37-44.

GARRISON, R.L., C.E. MAUK y H.W. PRENGLE, 1975: *Advanced ozone oxidation systems for complex cyanides*. En: Rice, R. G. y Browning, M. E. (Eds), *Ozone for water and wastewater treatment*, Int. Ozone Assoc., Cleveland (Ohio).

GAVASKAR, A.R., N. GUPTA, B.M. SASS, R. J. JANOSY y D. O'SULLIVAN, 1998: *Permeable barriers for groundwater remediation: design, construction and monitoring* Battelle Press (Ed.), Columbus, Ohio, 176 p.

GONZÁLEZ BENITO, J., M.T. JIMÉNEZ y A. AZNAR, 2002: *El problema de la toma de muestras en aguas*. Revista Interdisciplinar de Gestión Ambiental. Vol. 4, No 40, p. 7-14.



HAMMER, D.A. y R.K BASTIAN, 1989: *Wetland Vegetation*. En Hammer, D.A.: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*, Ed. (Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc. USA), p. 5-19.

HEDIN, R.S. y R.W. NAIRN, 1993: *Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage*. En: *Constructed Wetlands for Water Quality Improvements*. Ed. Gerald A. Moshiri. Lewis Publishers, p. 187-195.

HELTZ, G.R., R.G. ZEPP y D.G. CROSBY, 1994: *Aquatic and surface Photochemistry*. Lewis Publishers, Boca Ratón (Los Ángeles).

HEM, J.D., 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3rd edición. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2254, 263 p.

HIGGS, T.W., 1992: *Technical Guide for the Environmental Management of Cyanide in Mining*, British Columbia Technical and Research Committee on Reclamation, Cyanide Sub-Committee. ASL Laboratories Ltd, and Gormely Process Engineering.

HUIATT, J.L. et al. (Edits.), 1983: *Cyanide from Mineral Processing*. Proceedings of Workshop, Salt Lake City, UT, The National Science Foundation, Washington, 122 p.

INGVORSEN, K., B. HOJER-PEDERSEN y S.E. GODTFREDESEN, 1991: *Novel cyanide-hydrolyzing enzyme from *Alcaligenes xylosoxidans* subsp. *denitrificans**. *Applied and Environmental Microbiology*, No 57 (6), p. 1783-1789.

JARVIS, A.P. y P. YOUNGER, 2000: *Broadening the scope of mine water environmental impact assessment. A UK perspective*. *Environmental Impact Assessment Review*, No 20, p. 85-96.

JAY, W.H., 2000: *Copper cyanidation chemistry and the application of ion exchange resins and solvent extractants in copper-gold cyanide recovery systems*. Internal report from ORETEK LTD, Adelaida, 32 p.



KADLEC, R.H., 2000: *The inadequacy of first order treatment wetland models*. Ecological Engineering, No 15, p. 105-119.

KATAYAMA, Y., T. KANAGAWA y H. KURAISHI, 1993: *Emission of carbonyl sulfide by Thiobacillus thioeparus grown with thiocyanate in pure and mixed cultures*. FEMS Microbiology Letters, No 114 (2), p. 223-228.

KELADA, N.P., C. LUE-HING y J.A. CHAVICH, 1984: *Cyanide-Thiocyanate speciation and removal of thiocyanate and other interferences*. Cyanide and the Environment Conference, Tucson, Arizona.

KLEINMANN, R., 1990: *Acid mine water treatment using engineered wetlands*. Acid Mine Water in Pyritic Environments. En: Intern. Symposium Proceedings, Lisboa, Portugal, p. 269-276.

KNOWLES, C.J., 1988: *Cyanide utilization and degradation by microorganisms*. En: CIBA Foundation Symposium, 1988. Cyanide Compounds in Biology. John Wiley and Sons, Brisbane.

KONIGSMANN, E., E. GOODWIN y C. LARSEN, 1989: *Water Management and Effluent Treatment Practice*, Golden Giant Mine, Hemlo Gold Mines. Libro de Proceedings del Congreso "Canadian Mineral Processors".

KUMP, D., 2004: *Water management at the Barrick Bullfrog reclamation Project*. SME (Ed.) Annual Meeting, p. 1-4.

LAMB, H.M., M. DODDS-SMITH y J. GUSEK, 1998: *Development of a long-term strategy for the treatment of acidic mine drainage at Wheal Jane*. En: Geller, W., H. Kappler y W. Salomons (editores): Acidic mining Lakes. Acid mine drainage, limnology and reclamation. Springer, Heidelberg, p. 335-346.

LOREDO, J., A. ORDOÑEZ y F. PENDÁS, 1999: *Tratamiento de aguas de mina mediante sistemas pasivos*. Ingeniería química, Vol. 31, No 353, p. 167-178.



MEEHAN, S., 2001: *The fate of cyanide in groundwater at gasworks sites in south-eastern Australia*. Tesis doctoral. School of Earth Sciences, University of Melbourne. Inédita.

MARSDEN, J. e I. HOUSE, 1993: *The chemistry of gold extraction*. Ed. Ellis Horwood. ISBN 0-13-131517-X.

MENNE, D.M., 1997: *Managing Cyanides in Waste Discharges*. En: <http://users.wantree.com.au/~menne/cnmanage.htm>.

MESA, M., M. CALVO y J. VIÑALS, 2002: *El Valle-Boinás: un proyecto moderno con minerales de excepción*. En: *Bocamina*, No 9, p. 40-85.

METCALF y EDDY, 1991: *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3º Ed. Ed. McGraw-Hill. Nueva York, 1334 p.

MEYERS, P.R., D.E. RAWLINGS, D.R. WOODS y G.G. LINDSAY, 1993: *Isolation and characterization of a cyanide dihydratase form Bacillus pumilus C1*. *Journal of Bacteriology*, No 175 (19), p. 6105-6112.

MOSHIRI, G.A. (Edit.), 1993: *Constructed wetlands for water quality improvement*. Lewis Publishers. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 632 p.

MUDDER, T.I et al, 1998: *Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters: Design, Startup, and Operation of a Full Scale Facility*. En: *The Cyanide Monograph*, Mining Journal Books Limited, London, p. 329-353.

MUDDER, T., 1999: *Making sense of cyanides*. En: *The Cyanide Monograph*, Mining Journal Books Limited, London, p. 1-11.

NAWAZ, M.S., J.W. DAVIS, J.H WOLFRAM. y K.D. CHAPATWALA, 1991: *Degradation of organic cyanides by Pseudomonas aeruginosa*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, No 28/29, p. 865-875.



NOVAK, P., 1994: *Improvement of water quality in rivers by aeration at hydraulic structures*. En: Hino, M. (editor), *Water quality and its control*. Balkema, Rotterdam, p. 147-168.

ORDOÑEZ ALONSO, A., 1999: *Sistemas de tratamiento pasivo para aguas ácidas de mina. Experiencias de laboratorio, diseño y ejecución*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. Inédita, 643 p.

PIRAMID Consortium, 2003: *Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters*. European Commission 5th Framework RTD Project No. EVK1-CT-1999-000021 "Passive in-situ remediation of acidic mine/industrial drainage" (PIRAMID). University of Newcastle Upon Tyne, Newcastle Upon Tyne UK, 166 p. ISBN 0-9543827-1-4.

PRETORIUS, P.J. y P.W. LINDER, 2001: *The adsorption characteristics of d-manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ y Pb²⁺*. *Applied Geochemistry*, No 16, p. 1067-1082.

QUESADA, A., M.I. IGEÑO, V.M. LUQUE-ALMAGRO. M.I. GUIJO, F. MERCHÁN Y R. BLASCO, 2004: *Biodegradación de cianuro por Pseudomonas Pseudoalcaligenes CECT 5344. Búsqueda de genes implicados en el proceso*. *Proceedings del Congreso nacional de Biotecnología BIOTEC 2004*, p. 17. ISBN 84-609-1771-1.

RAYBUCK, S.A., 1992: *Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation*. *Biodegradation*, Vol. 3, No 1, p. 3-18.

RICHARDS, D.J. y W.K. SHIEH, 1989: *Anoxic-oxic activated-sludge treatment of cyanides and phenols*. *Biotechnol Bioeng*, No 33, p. 32-38.

SANCHO, J., L.F. VERDEJA y A. BALLESTER, 2000: *Metalurgia extractiva. Volumen II. Procesos de obtención*. Ed. Síntesis. p. 406-427.

SCHMIDT, J.W., L. SIMOVIC y E. SHANNON, 1981: *Development Studies for Suitable Technologies for the Removal of Cyanide and Heavy Metals from Gold Milling*



Effluents. Actas de la 36ª Conferencia sobre Residuos Industriales, Purdue University, Lafayette, Indiana, EE.UU., p. 831-849.

SCOTT, J. y J. ENGLER, 1981: *An Overview of Cyanide Treatment Methods*. Presentado en el Canadian Mineral Processors 13th Annual Meeting, Ottawa, Ontario.

SHARER, J.M., P. ARTHURS, R. KNAPP Y B. HALBERT, 1999: *Fate of cyanate and ammonia in gold tailings*. En: *Proceedings of Mining and the Environment II*, Sudbury. Vol II, p. 617-626.

SHARPE, A.G., 1976: *The chemistry of cyano-complexes of the transition metals*. Academic Press, New York, 302 p.

SHIFRIN, N.S., B.D BECK, T.D. GAUTHIER, S.D CHAPNICK, y G. GOODMAN, 1996: *Chemistry, toxicology and human health risk of cyanide compounds in soils at former manufactured gas plant sites*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, No. 23, p. 106-116.

SIMOVIC, L., W. J. SNODGRASS, K.L. MURPHY y J.W. SCHIMDT, 1984: *Development of a model to describe the natural degradation of cyanide in gold mill effluents*. *Proceedings of the Conference on cyanide and the environment*, Tucson, Arizona, p. 413-432.

SMITH, A. y T.I. MUDDER, 1991: *The Chemistry and treatment of cyanidation wastes*. Mining Journal Books Ltd., London, 345 p.

SMITH, A. 1994: *The geochemistry of cyanide in mill tailings*. En: *Environmental geochemistry of sulphide mine wastes* (D.W. Bowles y J.L. Jambor, Eds). Mineralogical Association of Canadá, Ontario, p. 293-332.

SMITH, A. y T.I. MUDDER, 1999: *The environmental geochemistry of cyanide*. *Reviews in Economic Geology*, Vol. 6A. The environmental geochemistry of



mineral deposits. Parte A: Processes, techniques and health issues, p. 229-248. Society of Economic Geologists, INC. ISBN 1-887483-50-0.

SOBOLEWSKI, A., 1990: *Assessments of wetlands for gold mill effluent treatment*. Saskatchewan Environment and Public Safety. Proj. No 173-100.

STARK, L., E. STEVENS, H. WEBSTER y W. WENWRICK, 1990: *Iron loading, efficiency and sizing in a constructed wetland receiving mine drainage*. En: Skousen, J., J. Sencindiver y D. Samuel (editores), *Proceedings of the 1990 Mining Reclamation Conference and Exhibition*. Servicio de Publicaciones de West Virginia University. Vol. II, p. 393-401.

TARTIUS, W.J., L.R. STARK y F.M. WILLIAMS, 1999: *Sizing and performance estimation of coal mine drainage wetlands*. *Ecological Engineering*, No 12, p. 353-372.

TOWILL, L.E. et al. 1978: *Reviews of the environmental effects of pollutants. V. Cyanide*. EPA Health Effects Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. NTIS PB28-9920.

U.S.E.P.A., 1998: *Photoassisted electron transfer reactions of applications to mine wastewater cleanup: metal-complexed cyanides*. Mine waste technology program. Activity IV, Project 3A, 78 p.

VENTER, D., S.L. CHRYSOULIS y T. MULPETER, 2004: *Using mineralogy to optimize gold recovery by direct cyanidation*. *Journal of the minerals, metals & materials society*. Vol. 56, No 8, p. 53-56.

WANG, Y. y E.J. READON, 2001: *A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters*. *Applied Geochemistry*, No 16, p. 1241-1249.

WATANABE, A., K. YANO, K. IKEBUKURO e I. KARUBE, 1998: *Cyanide hydrolysis in a cyanide-degrading bacterium, Pseudomonas stutzeri AK61, by cyanidase*. *Microbiology*, No 144, p. 1677-1682.



WATZLAF, G.R., 1998a: *La caracterización del drenaje de mina para un diseño adecuado de un sistema de tratamiento pasivo*. Reunión sobre “El agua en el cierre de minas”. E.T.S. Ingenieros de Minas de Oviedo. Universidad de Oviedo.

WATZLAF, G.R., 1998b: *Passive treatment systems for the treatment of mine drainage: Constructed wetlands*. Reunión sobre “El agua en el cierre de minas”. E.T.S. Ingenieros de Minas de Oviedo. Universidad de Oviedo.

WATZLAF, G.R., K.T. SCHROEDER, R.L. P. KLEINMAN, C.L. KAIRIES Y R.W. NAIRN, 2004: *The Passive Treatment of Coal Mine Drainage*. DOE/NETL-2004/1202. Springfield, Va.: National Technical Information Service, 72 p.

WEATHINGTON, B.C., 1988: *Project Summary Destruction of Cyanide in Waste Waters: Review and Evaluation*. US EPA Report N° EPA/600/2-88/031, Water Engineering.

WIEDER, R.K. y G.E. LANG, 1982: *Modification of acid mine drainage by a freshwater wetland*. En: McDonald (Editor), *Proceedings of the Symposium on Wetlands of the Unglaciated Appalachian Region*, West Virginia University, Morgantown, USA.

WIEDER, R.K., G. TCHOBANOGLIOUS y R.W. TUTTLE, 1990: *Preliminary considerations regarding constructed wetlands for wastewater treatment*. En: Hammer, D.A. (ed): *Constructed wetlands for wastewater treatment: municipal, industrial and agricultural*, Chelsea, Lewis Publishers, MI, USA, p. 297-301.

WOOD, W.W., 1981: *Guidelines for collection and field analysis of groundwater samples for selected unstable constituents*. 2º Edición. U.S.G.S., 29 p.

YOUNG, C.A., S.P. CASHIN y F.E. DIEBOLD, 1995a: *Photolysis for cyanide and nitrate remediation of water*. En: M. Misra (Ed), *Separation processes: heavy metals, ion and minerals*, TMS, Warrendale (Pennsylvania), p. 61-80.



YOUNG, C.A., S.P. CASHIN y T.S. JORDAN, 1995b: *Remediation technologies for the separation and destruction of aqueous cyanide species*. Preprint N° 96-149, SME, Littleton, CO.

YOUNG, C.A. y S.P. CASHIN, 1996: *Photolytic remediation of free and metal-complexed cyanides*. Presentación en el SME Annual Meeting, Phoenix (Arizona).

YOUNG, C.A. y T.S. JORDAN, 2000: *Cyanide remediation; current and past technologies*. Proceedings of the 10th annual Conference on Hazardous Waste Research, p. 104-129.

YOUNGER, P.L., 1998: *Tratamiento pasivo de aguas de minas abandonadas en Gran Bretaña*. Reunión sobre “El agua en el cierre de minas”. E.T.S. Ingenieros de Minas de Oviedo. Universidad de Oviedo.

YOUNGER, P.L., S.T. BANWART y R.S. HEDIN, 2002: *Mine Water, Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, 442 p. ISBN 1-4020-0137-1.

ZIEMKIEWICZ, P., J. SKOUSEN y J. SIMMONS, 2001: *Cost-Benefit analyses of passive treatment systems*. En: Proceedings of the West Virginia Surface Mining Drainage Task Force.





BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

ÁLVAREZ, R., A. ORDÓÑEZ y J. LOREDO, 2004: *Passive systems for the abatement of cyanides in gold mining effluents*. Conferencia presentada en el 1st International Conference “Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology”. Hania, Creta, Grecia. Publicado en el libro de proceedings del congreso, ISBN 960-88153-0-4.

ÁLVAREZ GARCÍA, R., 2004: *Aplicación de los sistemas de tratamiento pasivo a efluentes de procesos de cianuración en minería de oro*. Memoria de Investigación. Departamento de Explotación y Prospección de Minas. Universidad de Oviedo, 200 p. Inédito.

ANSOLA, G., 1995: *Los humedales como tratamiento de aguas residuales urbanas*. Área de Ecología. Biotecnología Ambiental. Facultad de Biología. Servicio de publicaciones de la Universidad de León.

APHA, AWWA y WEF, 1999: *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Editado por L. S. Clesceri, A. E. Greenberg y A. D. Eaton. 20^o edición.

BALL, L., 1993: *A status and research review of the Con operations tailings system*. Informe remitido al Northwest Territories water Board. Northern Inland Waters Act, Water Licence NIL3-0040, Cominco Ltd., Con operations, Northwest Territories, Canadá.

BHAKTA, D., 1995: *A novel photocatalytic method for detoxification of cyanide wastes*. Environ. Sci. Technol. No. 26, p. 625-626.

BROOKS, K., 1999: *Some regulatory issues regarding the environmental management of cyanide*. ACMER short course in management of cyanide in mining. Townsville, Australia.



BROWN, P.D. y M.J. MORRA, 1991: *Ion chromatographic determination of SCN in soils*. J. Agric. Fd. Chem. No 39, p. 1226-1228.

BURRIER MARTÍ, F. et al., 1989: *Química analítica cualitativa*. 13º ed. Ed. Paraninfo, Madrid, p. 881-886.

CH2M HILL y PAYNE ENGINEERING, 1997: *Constructed wetlands for livestock wastewater management. Literature review, database and research synthesis*. Gulf of Mexico Program, Nutrient Enrichment Committee.

DOMENECH, X., 2000: *Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes*. Ediciones Miraguano, 3º edición. Barcelona. p. 119-120.

E.P.A., 1996: *Managing Environmental problems at inactive and abandoned metals mine sites*. Seminar Publication. EPA/625/R-95/007. Cincinnati, Ohio.

FULLER, W., 1984: *Cyanides in the environment with particular attention to the soil, cyanide and the environment*. Editado por la Universidad de Colorado. Fort Collins, Colorado, p. 19-46.

GASPARIK, T., 2001: *Phase diagrams for geoscientists*. Ed. Springer, Berlín, 462 p.

GILMORE, A.J., 1976: *The ion exchange removal of cyanide from gold mill waste for environmental benefit*. CANMET, Mineral Sciences Laboratories Report.

GIRTS. M.A. y R. KLEINMANN, 1986: *Constructed Wetlands for Treatment of Acid Mine Drainage: A Preliminary Review*. University of Kentucky.

GORMELY, L., T.W. HIGGS, R.U. KISTRITZ y A. SOBOLEWSKI, 1990: *Assessment of wetlands for gold mill effluent treatment*. Informe remitido al Mine Pollution Control Branch of Saskatchewan Environment and Public Safety, Saskatoon, SK, Canadá, 90 p.

GRANT, W.D. y P.E. LONG, 1985: *Environmental Microbiology*. Blackie and Son Eds. Glasgow.



HATANO, K., C.C. TRETTIN, C.H. HOUSE y A.G. WOLLUM, 1993: *Microbial populations and decomposition activity in three subsurface flow constructed wetlands*. En: *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. Ed. Gerald A. Moshiri. Lewis Publishers.

HUFF, J. y J. BIGGER, 1980: *Cyanide Removal from Refinery Wastewater Using Powdered Activated Carbon*. USEPA, EPA-600/2-80-125.

HUNTSMAN, B.E., J.G. SOLCH, y M.D. PORTER, 1978: *Utilization of Sphagnum species dominated bog for coal mine drainage abatement*. En *Geol. Soc. Am. (91st Meeting)*. Toronto, Ontario, Canadá, 322 p.

JONES, J.G., 1986: *Iron transformations by freshwater bacteria*. *Adv. Microb. Ecol.*, No 9, p. 149-185.

JONHSON, C.A., D.J. GRIMES y R.O. RYE, 1998: *Accounting for cyanide and its degradation products at three Nevada gold mines: Constraints from stable C- and N isotopes*. Open-File report 98-753. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado.

KNORRE, H. y A. GRIFFITH, 1984: *Cyanide Detoxification with Hydrogen Peroxide using the Degussa Process*. *Proceedings del Congreso "Cyanide and the Environment"*, celebrado en Tucson, Arizona.

KNOWLES, C.J., 1976: *Microorganisms and Cyanide*. *Bacteriological Reviews*, No 40, p. 652-680.

KUIT, W.J.M. y A.R. BABCOCK, 1981: *Process for the Removal of Cyanides from Effluents*. U.S. Patent, No 4.250.030.

LLAMAS MADURGA, M.R., 1984: *Notas sobre peculiaridades de los sistemas hídricos de las zonas húmedas*. En: *Monografías de la Dirección del Medio Ambiente*, MOPU, p. 77-85.



LOGSDON M.J., HAGELSTEIN K. y T.I. MUDDER, 1999: *The Management of Cyanide in Gold Extraction*. Ottawa, Ontario (Canadá), 38 p. ISBN 1-895720-27-3.

LÓPEZ PAMO, E., O. ADUVIRE y D. BARETTINO, 2002: *Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro*. En: *Boletín Geológico y Minero*, No 113 (1), p. 3-21. ISSN 0366-0176.

MARCUS, J.J., 1996: *Mining Environmental Handbook: effects of mining on the environment and american environmental controls on mining*. Imperial College Press, 785 p.

MCNAMARA, V., 1978: *Acidification Volatilization Reneutralization Treatment Process for Decontamination of Canadian Gold Mill Effluent*. CANMET, Energy, Mines and Resources Report MRP/MSL 78-223.

MENG., Y., T. JIN, M. WU, S. SU y L. WANG, 2003. *A new extraction process of refractory gold arsenosulphide concentrates*. *Journal of University Science and Technology*. Vol. 10, No 5, p. 9-14.

MOSHER, J.B. y L. FIGUEROA, 1996. *Biological oxidation of cyanide: a viable treatment option for the minerals processing industry?*. *Minerals Engineering*, Vol. 9, No 5, p. 573-581.

MUDDER, T.I. y J.L. WHITLOCK, 1983: *Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters*. 38th Industrial Wastewater Conference. Purdue University, Lafayette, Indiana.

MUDDER, T.I., S. MILLER, A. COX, D. McWHARTER y L. RUSSELL, 1995: *Lab evaluation of an alternative heap-leach pad closure method*. *Mining Engineering*, Vol. 47, No. 11. p. 1007-1014.

NDLOVU, H., 1997: *Cyanide detoxification at a gold mine. Its spread and distribution from the operational slimes dam (Zimbabwe)*. Tesis doctoral. Universidad de Estocolmo. Inédita.



NORCROSS, R., N. STEINER, S. GOS y A. RUBO, 2001: *The cyanide life cycle. Packaging and Transport*. Mining Magazine, Vol. 185, No. 1, p 19-21.

ORDOÑEZ, A. y J. LOREDO, 2002: *Utilización de humedales construidos para el tratamiento de lixiviados de vertederos*. Curso sobre “Prospección de la contaminación en instalaciones industriales”. Dpto. de Explotación y Prospección de Minas, Universidad de Oviedo.

PAÑOS, N.H. y M.R. BELLINI, 1999: *Microbial degradation of cyanides*. Proceedings del Congreso “Mine, Water & Environment” (IMWA). Sevilla, p. 201-206.

PENDÁS FERNÁNDEZ, F., 1995: *Hidrología e Hidrogeología de los humedales*. Seminario sobre “Depuración de aguas de tormenta, residuales, urbanas y de mina, por humedales naturales y construidos”. Dpto. de Explotación y Prospección de Minas, Universidad de Oviedo.

RODIER, J., 1998: *Análisis de aguas. Aguas naturales. Aguas residuales*. 2º edición. Ed. Omega, 1059 p.

ROSS, S.M. y K.J. KAYE, 1994: *Toxic metals in soil-plant systems*. John Wiley and Sons Ltd. Chichester.

RUBO, A. y S. GOS, 2002: *Treatment after cyanide contamination*. Mining Magazine, Vol. 186, No. 5, p. 240-247.

SMART, M., 1976: *Wetlands and Waterflow*. Proc. Int. Conf. Conserv. Heiligenhafen 1974, I.W.R.B., Slimbridge.

SURRENCY, D., 1993: *Evaluation of aquatic plants for constructed wetlands*. Constructed Wetlands for Water Quality Improvement. En: Constructed wetlands for water quality improvement, G. A. Moshiri (ed). CRC Press, Boca Ratón, Florida, p. 349-357.



VAN LOON, J.C. y R.R. BAREFORT, 1989: *Analytical Methods for Geochemical Exploration*. Academic press, Inc. Toronto. 343 p.

VELEZ SOTO, F., 1979: *Impactos sobre zonas húmedas naturales*. En: Monografías ICONA, vol. 20, No 29.

VYMAZAL, J., H. BRIX, P.F. COOPER, M.B. GREEN y R. HABERL, 1999: *Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden.

WATERMAN, B.T. y R.H. LIEN, 1996: *Biological cyanide destruction and other closure issues during successful detoxification of the wind mountain heap leach project, Nevada*. En: The Randol Gold Forum '96. Olympic Valley, California. Randol international Limited, p. 189-195.

WATZLAF, G.R. y D.M. HYMAN, 1995: *Limitations of passive systems for the treatment of mine drainage*. 17th Annual Conference of National Association of Abandoned Mine Land Programs, French Lick, USA.

YE, Z.H., A.J.M. BAKER y M.H. WONG, 1994: *Heavy metal tolerance, uptake and accumulation in populations of Typha latifolia L. and Phragmites australis*. 4th International Conf. Wetland Systems for Water Pollution Control. ICWS Secretariat, Guangzhou, P.R. China.

ZAIDI, S.A., 1982: *Cyanide removal from gold mill effluents by the alkaline chlorination process*. Ed. British Columbia. Vancouver.

ZAIDI, S.A., 1988: *Evaluation of INCO SO₂/Air process for the removal of cyanide and associated metals from gold milling effluents at McBean Mine*. Report of Wastewater technology Center. Environment Canada, Burlington.

ZEHNDER, A.J.B. y S.H. ZINDER, 1980: *The sulphur cycle*. The handbook of Environmental Chemistry, Vol. 1, part A. Ed. Springer Verlag, Berlin. P. 105-145.



ZIEMKIEWICZ, P., J. SKOUSEN y J. SIMMONS, 2003: *Long performance and Cost-Benefit analyses of passive Acid Mine drainage treatment systems installed in the Apalachian Coal Region of the Eastern Unidet States*. En: Proceedings of the Sixth International Conference on Acid Rock Drainage Task Force. Carius, p. 855-862.

PÁGINAS WEB CONSULTADAS:

<http://www.goldinstitute.org> (Gold Institute, USA)

<http://www.goldmine-experience.co.nz> (Distrito aurífero de Nueva Zelanda)

<http://www.mineralpolicy.org> (Agencia de protección social y medioambiental)

<http://www.nwma.org> (Northwest Mining Association)

<http://www.ipmi.org> (International Precious Metals Institute)

<http://www.smenet.org> (Society for Mining, Metallurgy and Exploration)

<http://www.mtech.edu/camp/> (Centre for advanced mineral and metallurgical processing)

<http://www.yanacocha.com.pe> (Compañía minera peruana)

<http://www.barrick.com.pe> (Compañía minera canadiense)

<http://www.icmm.com> (página en español del International Council on Metals and the Environment)

<http://www.esmeralda.com.au> (accidente de Baia Mare)

<http://www.apmbm.ro> (accidente de Baia Mare)

<http://www.cyanidecode.org> (foro del código de manipulación y uso del cianuro)



<http://www.mining.ca> (The Mining Association of Canada)

<http://www.cyantists.com> (foro de especialistas en cianuro)

<http://www.deh.gov.au> (Australian Department of the Environment and Heritage)

<http://technology.infomine.com> (aspectos técnicos a cerca de todo el ciclo minero)

<http://www.beaconsfieldgold.com.au> (sobre Beaconsfield, la mayor mina de oro de Australia)

<http://www.doir.wa.gov.au> (West Australian Department of Industry and resources)

<http://www.epa.gov> (Environmental Protection Agency, USA)

<http://www.infomine.com> (Información muy actualizada sobre proyectos mineros a escala mundial)

<http://www.marthamine.co.nz> (web de la mina Marhta, en Nueva Zelanda)

<http://www.microbialtech.com> (web de la compañía Microbial Technologies)

<http://www.minem.gob.pe> (Ministerio de Energía y minas de Perú)

<http://www.mining-technology.com> (Ministerio de Energía y Minas de Perú)

<http://www.newmont.com> (Compañía Minera Newmont)

<http://www.technomine.net> (Consultoría Technomine Services LLC, USA)

<http://www.rionarcea.com> (Compañía minera canadiense)

<http://www.yestech.com/tech/gold1.htm> (método de recuperación de oro sin cianuro)

<http://www.indsci.com> (instrumentos de medida de fases gaseosas de cianuro)

<http://www.mineralresourcesforum.org> (empleo del cianuro en minería)



<http://www.minerals.csiro.au> (compañía minera australiana)

<http://www.geocities.com/jalarab/> (diseño hidráulico de humedales artificiales)

<http://www.orica-miningchemicals.com> (Orica, productor australiano de cianuro)

<http://www.mycyplus.com> (Degussa, productor alemán de cianuro)

<http://www.mc.trafika.co.uk> (Mining Environmental Management, publicación inglesa)

<http://www.ejempep.com> (European journal of Mineral Processing and Environmental Protection, publicación griego-turca)