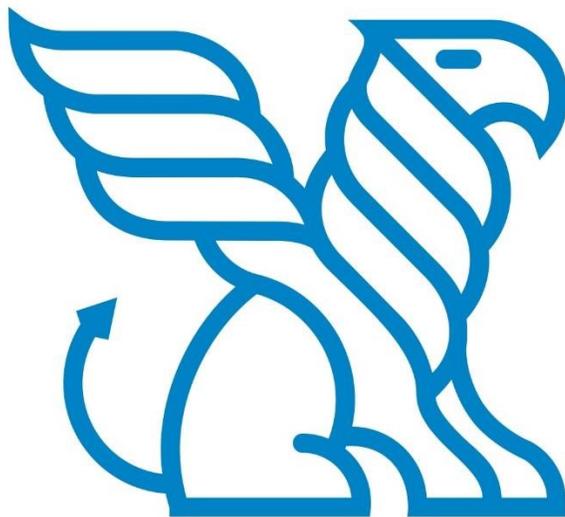


**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA RECUPERACIÓN
DE CIANURO LIBRE EN EFLUENTES MINEROS AURÍFEROS**



Autores:

María Camila Otálora Trujillo

Edwin Fernando Sierra Gaviria

Corporación Universitaria Autónoma del Cauca

Facultad de Ciencias Ambientales y Desarrollo Sostenible

Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria

Popayán, Cauca

2021

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO EN LA RECUPERACIÓN
DE CIANURO LIBRE EN EFLUENTES MINEROS AURÍFEROS**



Autores:

María Camila Otálora Trujillo
Edwin Fernando Sierra Gaviria

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Ambiental y Sanitario

Director:

Arnol Arias Hoyos
Biólogo
Mag. en Gestión y Auditorías Ambientales

**Corporación Universitaria Autónoma del Cauca
Facultad de Ciencias Ambientales y Desarrollo Sostenible
Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria
Popayán, Cauca
2021**

NOTA DE ACEPTACIÓN

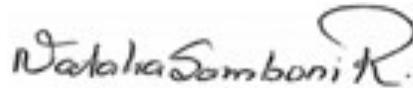
Hacemos constar que el presente trabajo de grado titulado “***Evaluación del proceso de intercambio iónico en la recuperación de cianuro libre en efluentes mineros auríferos***” ha sido evaluado y aprobado por la Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, como requisito para optar por el título de Ingeniero Ambiental y Sanitario.



Arnol Arias Hoyos
Director



Monica Alejandra Moreno Ruano
Jurado



Natalia Eugenia Samboni Ruiz
Jurado

Popayán - Cauca, Abril del 2021

DEDICATORIA

Quiero dedicarle este trabajo de grado a la persona que más admiro en la vida, la cual, ha sido mi ejemplo a seguir desde pequeña, ella es mi querida madre, que, con su apoyo incondicional, dedicación y entereza formó una mujer de carácter, valiente y disciplinada; de la misma manera, ofrezco todo el esfuerzo que acarreeó el presente trabajo de investigación a Julio Hernando Zambrano, que todas las noches de desvelo me acompañó desde la distancia y en momentos de flaqueza me vislumbraba con la toma de las mejores decisiones. Por último, quisiera resaltar que el respeto y amor que siento por ustedes es lo que más me impulsa a crecer de manera personal, profesional y espiritualmente.

María Camila Otálora Trujillo

Inicialmente, dedico este trabajo de grado a Dios, quien es el que cada día guía mis pasos en el avanzar de la vida, así mismo, a mis padres, Gladis Gaviria y Jairo Sierra, que son el motor y el motivo del cumplimiento de mis metas y proyectos, los cuales, me enseñan con su sabiduría, amor y paciencia a perseverar y luchar por cada día ser mejor, forjando disciplina, vocación y decisión en mi quehacer profesional, a mis hermanos Karol Sofía y Jairo Julián, quienes siempre me han apoyado en cada decisión que tomo, a mi novia Jessica Coral, quien con sus consejos y amor, me impulsan a crecer profesional y personalmente, además, a mis amigos y familia que me suscitan a esforzarme cada día, además, de la compañía espiritual de quienes ya no están, puesto que me incitan a no desfallecer jamás.

Edwin Fernando Sierra Gaviria

A nuestros queridos y admirados docentes y personal de laboratorio que hacen parte de la Facultad de Ciencias Ambientales y Desarrollo Sostenible, a nuestros grandes mentores investigadores que forjaron la mejor formación personal y profesional en este peldaño tan importante para avanzar, crecer, evolucionar y competir en la vida real, quienes con sus enseñanzas y saberes hacen de nosotros unos profesionales capaces de enfrentar las problemáticas del presente y el mañana. Finalmente, a nuestro apreciado equipo semillerista MIRH, que fueron sumamente relevantes para el desarrollo de habilidades y aptitudes investigativas.

María Camila Otálora Trujillo y Edwin Fernando Sierra Gaviria

AGRADECIMIENTOS

Yo **María Camila Otálora Trujillo**, quiero agradecer en primer lugar a Dios por todas las oportunidades brindadas, todas ellas convergen para lograr triunfos, alcanzar peldaños que dan inicio a mis grandes proyectos de formación personal y profesional, además, de ofrecerme experiencia y decisión para trascender en la vida. Gracias infinitas a mi madre que con sus sabios consejos, medida y amor ha influenciado en cada decisión y hechos de mejora en mi vida, gracias por ser mi ángel y mi mejor amiga. También quiero agradecer a mi gran amigo y colega Edwin Fernando Sierra, por entregarme su apoyo incondicional y al mismo tiempo por acompañarme y soportarme en la trayectoria de mi carrera universitaria.

Yo **Edwin Fernando Sierra Gaviria**, agradezco a Dios por darme fortaleza y paciencia para enfrentar de la mejor manera los proyectos que emprendo y por ser el guía en mi camino, a mis padres y hermanos por depositar en mi la confianza y apoyo incondicional para el cumplimiento de mis propósitos y en los momentos de adversidades, por ser la luz de mi vida y el motivo de ser ejemplo a seguir, a mi novia por motivarme a continuar con mis proyectos, en momentos de dificultad y desasosiego, a mis amigos y familiares quienes han estado presentes en mi avanzar académico, finalmente a mi colega María Camila Otálora por la dedicación, disciplina, confianza y enseñanzas que me aportó en el transcurso universitario e investigativo. Gracias porque con el apoyo absoluto de cada uno de ustedes, hicieron de mi proyecto de formación profesional una experiencia grata y formidable para el cumplimiento de un peldaño de mi vida, como es el logro de ser Ingeniero Ambiental y Sanitario.

Queremos agradecer a nuestro mentor Jorge Eliecer Manrique Julio y a nuestro querido director Arnol Arias Hoyos, por la paciencia, entrega, dedicación, disponibilidad de tiempo, conocimientos ofrecidos y amistad en este quehacer investigativo, asimismo, de manera muy fraternal, agradecer a los docentes Julián Andres Betancourt, Adriana Lorena Sánchez, Natalia Samboni y Mónica Moreno por brindarnos su colaboración y apoyo académico e investigativo. Por último, agradecer a nuestra querida amiga y colaboradora Diana Carolina Vidal por todo su respaldo, amabilidad y presteza en el decurso de la ejecución del proyecto, infinitas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
CAPÍTULO I. PROBLEMA	16
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
1.2 JUSTIFICACIÓN	17
1.3 OBJETIVOS	20
1.3.1 Objetivo General	20
1.3.2 Objetivos Específicos	20
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO O REFERENTES CONCEPTUALES	21
2.1 ANTECEDENTES	21
2.2 BASES TEÓRICAS	25
2.2.1 Minería aurífera	25
2.2.2 Agua residual de entable minero	26
2.2.3 Remoción y recuperación de cianuro	27
2.2.4 Resinas aniónicas	28
2.2.5 Isotermas de adsorción	30
2.2.6 Producción más limpia	31
2.2.7 Economía circular	32
2.2.8 Desarrollo sostenible	32
2.3 BASES LEGALES	32
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	35
3.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE LAS RESINAS	36
3.1.1 Resinas e insumos químicos	36
3.1.2 Experimentos en Batch	38
3.2 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO EN EQUILIBRIO	41
3.2.1 Estudio de isotermas de adsorción	41
3.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE UNA RESINA ANIÓNICA EN UNA PLANTA A ESCALA PILOTO	42
3.3.1 Diseño y montaje de planta a escala piloto	42

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE LAS RESINAS	46
4.1.2 Adsorción	46
4.1.2 Desorción.....	48
4.2 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO EN EQUILIBRIO	52
4.2.1 Estudio de isothermas de adsorción.....	52
4.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE UNA RESINA ANIÓNICA EN UNA PLANTA A ESCALA PILOTO	55
4.3.1 Diseño y montaje de planta a escala piloto	55
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	61
5.1 CONCLUSIONES	61
5.2 RECOMENDACIONES	63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXOS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de intercambio iónico.....	29
Figura 2. Esquema metodológico	35
Figura 3. Diagrama de especiación del CN^- en función del pH.....	37
Figura 4. Diagrama de flujo del sistema de adsorción con columna de lecho fijo..	43
Figura 5. Remoción de cianuro libre vs cantidad de resina, utilizando RBF y RBD	46
Figura 6. Recuperación de cianuro libre respecto a la cantidad inicial en solución	48
Figura 7. Recuperación de cianuro libre respecto a la cantidad de cianuro adsorbida en la resina	49
Figura 8. Isotermas de adsorción para los datos obtenidos con la resina de base fuerte (A) y la de base débil (B).....	53
Figura 9. Capacidad de adsorción de las resinas RBD y RBF.....	54
Figura 10. Determinación gráfica de la caída de presión del sistema.....	56
Figura 11. Pruebas de adsorción en planta piloto.....	57
Figura 12. Metales disueltos ARM.....	58
Figura 13. Metales totales ARM.....	59

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades generales de las resinas de intercambio iónico [7], [8]	29
Tabla 2. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción [33]–[37]	31
Tabla 3. Marco normativo ambiental colombiano	33
Tabla 4. Componentes del sistema de adsorción con columna de lecho fijo.....	43
Tabla 5. Parámetros de isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y WJSR	53
Tabla 6. Caracterización agua residual proveniente de una mina aurífera a la entrada y salida sistema de adsorción con columna de lecho fijo.....	57

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Resina de base fuerte (A) y resina de base débil (B)	38
--	----

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Preparación de la solución cianurada.....	71
Anexo 2. Pesaje de la resina de base débil.....	71
Anexo 3. Activación de las resinas aniónicas.....	72
Anexo 4. Proceso de adsorción y desorción.....	72
Anexo 5. Medición de la concentración de CN^- con método titrimétrico.....	73
Anexo 6. Recolección de muestras de agua cianurada de la planta de beneficio Potosí.....	73
Anexo 7. Planta piloto.....	74

RESUMEN

Actualmente, en la minería aurífera se realizan diversos procesos para la extracción del oro, dentro de los que se destacan la técnica de cianuración, la cual, genera aguas residuales contaminadas con cianuro a altas concentraciones provocando la contaminación de ecosistemas acuáticos y la disminución de la calidad de vida de las personas. En ese sentido, se realizó una investigación exhaustiva que tuvo como propósito recuperar el cianuro libre (CN^-), que se encuentra presente en los vertimientos de la industria minera utilizando resinas de intercambio iónico.

Por lo tanto, se realizaron procesos de adsorción y desorción en Batch, empleando dos tipos de resinas aniónicas, una de base fuerte-RBF (**Amberlite IRA458 CI**) y otra de base débil-RBD (**Lewatit MonoPlus MP 68**). En las pruebas de adsorción, RBD alcanzó una remoción de cianuro libre de 99 %, mientras que RBF obtuvo una remoción de 81 %, cabe resaltar que ambas lograron su mayor eficiencia al emplear una cantidad de resina de 200 g L^{-1} . Por otro lado, en las pruebas de desorción ambos adsorbentes presentaron baja efectividad en cuanto a la recuperación de cianuro libre, alcanzando eficiencias del 14 % y 7 % para RBD y RBF respectivamente al emplear una carga de adsorbente de 200 g L^{-1} . En cuanto al ajuste de los datos experimentales, se realizó utilizando el algoritmo de gradiente reducido generalizado a modelos de isothermas de adsorción correspondientes a **Freundlich, Langmuir y Wiegner-Jenny-Summers-Roberts (WJSR)**, donde para ambas resinas WJSR presentó un mejor ajuste de datos, arrojando coeficientes de regresión R^2 de 0,96 y 0,93 para RBD y RBF, respectivamente.

Teniendo en cuenta los resultados de adsorción, se escogió la resina con mayor eficiencia en la remoción de cianuro libre (RBD), para diseñar y construir el sistema

de adsorción de columna de lecho fijo capaz de tratar un volumen de 300 L bajo una concentración de cianuro de 2200 mg L^{-1} ; durante la puesta en marcha del sistema, se utilizaron dos tipos de afluentes correspondientes a agua cianurada sintética (SC) y aguas residuales provenientes de una mina de oro (ARM), donde se realizó solo una prueba de adsorción con SC alcanzando una eficiencia de 97,13 %, mientras que con ARM se realizaron dos pruebas que arrojaron remociones de 88,45 % y 24,79 %.

Palabras clave: Cianuro, Isotermas, Intercambio iónico, Adsorción, Producción más limpia, Desarrollo sostenible

ABSTRACT

Currently, in gold mining, various processes are performed for the extraction of gold, among which cyanidation stands out, generating wastewater contaminated with high concentrations of cyanide, causing the pollution of aquatic ecosystems and the decrease of people's quality of life. In this sense, an exhaustive investigation was carried out to recover the free cyanide, which is present in the discharges of the mining industry using ion exchange resins.

Accordingly, adsorption and desorption processes were performed in Batch mode, using two kinds of anionic resins, one with a strong base-RBF (**Amberlite IRA458 Cl**) and another with a weak base-RBD (**Lewatit MonoPlus MP 68**). In the adsorption tests, RBD achieved the removal of 99 % of free cyanide, while RBF achieved the removal of 81 %, it is worthy to note that both resins achieved their highest efficiency when using an amount of resin of 200 g L^{-1} . On the other hand, in the desorption tests, both adsorbents showed low yields in terms of free cyanide recovery, reaching efficiencies of 14 % and 7 % for RBD and RBF, respectively, when using an adsorbent load of 200 g L^{-1} . Regarding the fitting of the experimental data, carried out using the generalized reduced gradient algorithm, to adsorption isotherm models corresponding to **Freundlich, Langmuir, and Wiegner-Jenny-Summers-Roberts (WJSR)**. For both kinds of resins, WJSR showed a better adjustment of data, yielding regression coefficients of 0,96 and 0,93 for RBD and RBF, respectively.

Taking into account the adsorption results, the resin with the highest efficiency (RBD) was chosen to design and build a fixed-bed column adsorption system capable of treating a volume of 300 L with a cyanide concentration of 2200 mg L^{-1} . During the

start-up stage of the system, two types of effluents were used, synthetic cyanide water (SC) and wastewater from a gold mine (ARM). A single adsorption test was performed with SC reaching an efficiency of 97,13 %, while with ARM two tests were performed, yielding removals of 88,45 % and 24,79 %.

Keywords: Cyanide, Isotherms, Ion exchange, Adsorption, Cleaner production, Sustainable development

INTRODUCCIÓN

La minería de oro es una de las principales actividades económicas a nivel mundial y consiste en la extracción del metal, por medio de diversas técnicas o procesos fisicoquímicos, entre los que se destaca la cianuración [1]. Este proceso consiste en la lixiviación del oro de la matriz mineral, utilizando soluciones altamente concentradas del ion cianuro, el cual, sin un manejo adecuado, puede resultar altamente tóxico para cualquier forma de vida y el biotopo [2], [3].

Actualmente la cianuración es el método más utilizado en la minería aurífera, con un alto potencial de recuperación de oro (95 %), además, de posibilitar una reutilización de cianuro en el proceso productivo en un 90 %, razón por la cual la no recirculación de este insumo constituye un déficit monetario en la industria [4]. El empleo de procesos eficientes, seguros y amigables con el medio para la recuperación de cianuro puede significar un porcentaje importante en el costo de operación, mitigación de afectaciones al ambiente y la salud de las personas. Esto impulsaría el desarrollo de tecnologías capaces de recuperar esta sustancia, garantizando su posterior reúso en el actividad de obtención del mineral [5], [6].

Con el desarrollo de este trabajo de investigación se pretende ofrecer una nueva tecnología para la recuperación de cianuro libre proveniente de aguas residuales de minería aurífera, mediante la utilización de dos tipos de resina de intercambio iónico, una de base fuerte (**Amberlite IRA458 Cl**) y otra de base débil (**Lewatit MonoPlus MP 68**), las cuales fueron sometidas a pruebas de adsorción y desorción en modo Batch. Los datos obtenidos se ajustaron a las isotermas de adsorción correspondientes a los modelos de Freundlich, Langmuir y WJSR y se escogió la resina con mayor remoción de CN^- para diseñar y construir un sistema de adsorción con columna de lecho fijo, que opera a valores de pH altamente básicos entre 11-

14, para evitar la generación de cianuro de hidrógeno gaseoso ($HCN_{(g)}$), garantizando la seguridad del personal en cada uno de los procesos, reduciendo los costos operacionales y disminuyendo el impacto ambiental producido por efluentes mineros [7]–[9].

En ese sentido, la aplicación de esta tecnología podría tener un alto impacto económico, social y medioambiental, debido a que se podría reutilizar el cianuro, reducir la producción de un residuo contaminante, minimizar la degradación de ecosistemas y evitar afectaciones a la salud humana, de la fauna y la flora, haciendo hincapié en la innovación de procesos de producción más limpia en la industria minera.

CAPÍTULO I. PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El oro es uno de los minerales de mayor demanda a nivel mundial debido a sus múltiples usos, sin embargo, su explotación ha generado diversas problemáticas a nivel socioambiental que propician diferencias entre el interés económico y las condiciones de sostenibilidad. En Colombia, su explotación, desarrollada de forma indiscriminada, ha traído además del crecimiento económico impactos significativos en el entorno [10].

Actualmente, en la obtención de este mineral, comúnmente se usan técnicas de beneficio tales como amalgamación, concentración gravimétrica y cianuración. La amalgamación consiste en crear enlaces entre el oro y el mercurio para separarlo del resto de sustancias presentes en el mineral molido; la concentración gravimétrica es la separación del oro de otras sustancias debido a diferencias en densidades, por medio de una superficie vibratoria y por último, la cianuración consiste en la disolución selectiva de metales preciosos utilizando cianuro como ligando, a condiciones altamente alcalinas [2].

En ese sentido, la cianuración es una técnica eficiente capaz de recuperar hasta el 95 % del oro presente en el mineral y un potencial de reúso de CN^- del 90 %. Sin embargo, el vertimiento de aguas residuales con altas concentraciones de cianuro (complejos con otros metales y cianuro libre), no solo afecta a los seres humanos, sino también a los receptores ecológicos [4].

Por ello, aunque las técnicas para el manejo del cianuro se han centrado en su destrucción, es posible recuperarlo y reutilizarlo, reduciendo así la cantidad total de cianuro usado; disminuyendo los costos operativos y su concentración en las aguas residuales. Así pues, una de las tecnologías propuestas y bien conocidas para la recuperación de cianuro, es el proceso Cyanisorb, que emplea la técnica AVR (Acidificación, volatilización y reneutralización). Esta técnica es capaz de recuperar altas cantidades de cianuro libre, con la desventaja que este proceso opera a bajos valores de pH, ocasionando la formación de $HCN_{(g)}$, lo que representa un alto riesgo a nivel operacional [11].

Es por esto que, el presente estudio propone la evaluación del proceso de intercambio iónico en la recuperación de cianuro libre en efluentes mineros auríferos, usando dos tipos de resinas aniónicas; que operan a valores de pH altamente alcalinos entre 11-14, asegurando un bajo riesgo en la operación. De ahí que, la aplicación de esta técnica en aguas residuales mineras lograría un alto impacto económico y medioambiental debido a que se podría reutilizar el cianuro, reducir la producción de un residuo contaminante, evitar la degradación de ecosistemas y afectaciones a la salud humana.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Actualmente, la cianuración es el método más usado en la minería aurífera, con una eficiencia de recuperación del 95 % y un potencial de reúso del 90 %, es por ello, que la no reutilización de este insumo constituye a una de las principales causas de pérdida monetaria en esta industria. Adicionalmente, las altas cantidades de cianuro que se requieren para la obtención de oro y que son vertidas en muchas ocasiones a cauces naturales, han provocado fuertes afectaciones en el medio ambiente tales como contaminación hídrica, degradación de ecosistemas, pérdida de flora y fauna

y un desequilibrio en el biotopo, poniendo en riesgo no solo la calidad ambiental sino la salud pública [4].

Es importante resaltar que, existen muy pocas alternativas tecnológicas para la recuperación del cianuro, una de estas es el proceso Cyanisorb que utiliza la metodología AVR. Esta técnica permite recuperar altas cantidades de cianuro, con el inconveniente que este proceso trabaja a bajos valores de pH lo que ocasiona la formación de $HCN_{(g)}$, el cual es altamente riesgoso para la salud de los operarios, debido a su alta toxicidad [11], [12].

Por lo expuesto anteriormente, este trabajo de investigación tuvo como propósito la evaluación del proceso de intercambio iónico en la recuperación de cianuro libre en efluentes mineros auríferos, utilizando dos tipos de resinas aniónicas; de tal forma que se minimicen las descargas de altas concentraciones de cianuro en las aguas residuales y en afluentes naturales en zonas aferentes a la actividad minera aurífera, que pongan en riesgo a la comunidad y el medio ambiente, apoyado en los criterios de la resolución 0631 de 2015 que establece y regula los parámetros máximos permisibles para vertimientos (para este caso de tipo minero). Así mismo, con la recuperación de cianuro se reducirán los costos de compra de insumos, se garantizarán las condiciones de operatividad en este proceso, ya que al trabajar con un rango de pH fuertemente básico entre 11-14, se evita la formación de $HCN_{(g)}$, además, de mejorar la calidad y condiciones de vida de las comunidades que habitan en zonas aferentes a los cuerpos de agua que servían como fuentes receptoras de las aguas cianuradas [13], [14].

En ese sentido, al desarrollar estudios investigativos enfocados en la generación de nuevas tecnologías y procesos más limpios, que además de abordar los principios

de desarrollo sostenible, posibilitan el cumplimiento de la ley 1658 del 2013, la cual, promueve que en los procesos de beneficio minero se implementen técnicas de extracción de oro que disminuyan las afectaciones al ambiente y los riesgos hacia la salud de las personas, ofreciendo la oportunidad de llevar a cabo estudios para mejorar la operación minera, por tanto, el presente proyecto plantea una alternativa para mejorar el proceso de cianuración, a través de la recuperación de este compuesto, considerando el importante auge que ha tendido desde que la ley en cuestión entró en vigor [15].

En ese sentido, surge una oportunidad para la planeación de procesos y tecnologías, innovadoras que atiendan las problemáticas generadas por los menesteres de la industria minera aurífera, desde una perspectiva ambiental que permite expandir y aplicar prácticas enfocadas en los ejes del desarrollo sostenible, en los principios de producción más limpia y bajo los fundamentos de la economía circular, que orienten un cambio positivo para el modelo de beneficio minero aurífero.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Evaluar el proceso de intercambio iónico en la recuperación de cianuro libre en efluentes mineros auríferos.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar la capacidad de adsorción y desorción de dos resinas aniónicas a nivel de laboratorio.
- Analizar el comportamiento en equilibrio del sistema adsorbente-adsorbato por medio de isotermas de adsorción.
- Evaluar la capacidad de adsorción de una de las resinas en una planta a escala piloto.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO O REFERENTES CONCEPTUALES

2.1 ANTECEDENTES

La extracción aurífera en los últimos años ha tenido un considerable crecimiento por la demanda a nivel mundial de este preciado mineral, para ello, una de las técnicas más utilizadas para la obtención de oro es la cianuración, razón por la cual desde el año 2000 el mercado del cianuro de sodio ha experimentado un marcado incremento en el valor de los flujos comerciales entre las distintas regiones del mundo [16]. En cuanto a las toneladas transadas en el comercio internacional, América del Sur representó cerca del 31 % de las importaciones totales, siendo la mayor zona de recepción de cianuro de sodio, seguida por África [16]. A continuación, se expone una revisión de antecedentes investigativos que permiten tener una mejor perspectiva de los estudios que se han desarrollado en torno a la problemática identificada desde un panorama internacional, nacional y regional.

En el panorama internacional se han realizado estudios para remover el cianuro libre en aguas residuales producto de diferentes actividades industriales, que ha surgido a raíz del alto impacto ambiental y a la salud que genera la presencia de este compuesto en los cuerpos de agua, así como lo demuestra un estudio llevado a cabo en Latinoamérica sobre la actividad minera y su impacto en la salud humana, en el cual, se identificó la presencia de trazas de cianuro en efluentes de zonas aferentes a los entables mineros, exponiendo a los operarios a esta sustancia química a una escala de riesgo alta del 87,5 % [17].

Usualmente, se han investigado técnicas para remover, eliminar y recuperar cianuro presente en residuos líquidos mineros como lo han desarrollado algunos autores, quienes en sus investigaciones realizaron la remoción de cianuro por medio de

resinas de intercambio iónico de base fuerte y débil. Las pruebas fueron realizadas en Batch (por lotes) y lecho fijo; alcanzando remover cianuro en un 90 y 60 % respectivamente. Además, en este estudio se eliminó el cianuro por medio de la técnica de incineración [18].

Por otro lado, Maulana *et al.* realizaron la remoción de cianuro por medio de zeolitas sintéticas modificadas con hierro y sin modificar. Las pruebas fueron realizadas en Batch; ambas zeolitas alcanzaron una remoción de cianuro superior al 90 %, pero las zeolitas modificadas con hierro fueron más efectivas debido a su expedita adsorción. Además, los resultados se ajustaron a dos tipos de modelos de isothermas de adsorción (Freundlich y Langmuir), donde el modelo de Langmuir se consideró el mejor para representar los resultados del proceso de adsorción [19].

Así mismo, diversos autores han utilizado variadas técnicas para la recuperación de cianuro. Entre ellos Gönen *et al.* usaron la técnica Acidificación, Volatilización y Reneutralización (AVR) en su estudio, con una concentración inicial de cianuro libre de 156 mg L^{-1} y cianuro total de 358 mg L^{-1} , logrando obtener una eficiencia de recuperación del 100 % de cianuro libre, 48 % de complejos de cianuro y 70 % de cianuro total. Si bien, esta técnica permite recuperar altas concentraciones de cianuro (libre y acomplejado), es imprescindible hacer alusión a los riesgos operacionales y ambientales que se generan durante las etapas de acidificación y volatilización, puesto que, se produce $\text{HCN}_{(g)}$ al operar a pH bajos [20].

Del mismo modo, Estay *et al.* emplearon la técnica denominada Adsorción en Membrana Llena de Gas (GFMA-por sus siglas en inglés-), en la cual, se hizo pasar una solución cianurada de aproximadamente de 2000 mg L^{-1} a través de una membrana hidrofóbica, obteniendo una recuperación de cianuro del 90 %. Sin

embargo, esta técnica presenta la gran desventaja de generar $HCN_{(g)}$ durante el proceso de recuperación, que puede ser liberado por inadecuada manipulación y mantenimiento de la estructura física; además, la implementación de este tipo de técnicas a escalas industriales resulta costoso por el tipo de material y calibre de tubería que se requiere [21].

En cuanto al panorama nacional, no se han encontrado estudios dedicados a la recuperación de cianuro, ya que la mayoría de las investigaciones se han centrado en la destrucción de este compuesto como alternativa para el cumplimiento de las normativas actuales (Ley 1658 de 2013 y Resolución 0631 de 2015). Es así que, Gil *et al.* usaron fotodegradación con luz UV artificial, dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno en un foto reactor a escala de laboratorio para efluentes provenientes del proceso de galvanizado de la industria de recubrimientos metálicos, con una concentración de cianuro de 400 mg L^{-1} , logrando alcanzar una remoción de cianuro del 65,5 % en el transcurso de 2 h [22].

Por otro lado, Gaviria *et al.* utilizaron el proceso de degradación por oxidación de cianuro para efluentes sólidos, líquidos y pulpas de diferentes plantas de tratamiento o beneficio de minerales auroargentíferos, ubicadas en el municipio de Segovia, Antioquia y Marmato, Caldas. En las pruebas de laboratorio usaron reactivos como hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y la combinación de ambos reactivos, en donde tuvieron como resultado una remoción de cianuro superior a 93 % en un lapso de 4 h [23].

De igual forma, Fajardo *et al.* estudiaron la neutralización de residuos cianurados provenientes de la mina Nueva Esparta ubicada en el municipio de los Andes-Sotomayor (Nariño). En las pruebas de laboratorio utilizaron reactivos como

peróxido de hidrógeno (H_2O_2), hipoclorito de sodio ($NaClO$) y sulfato ferroso ($FeSO_4$). En el análisis de resultados tuvieron en cuenta consideraciones técnicas, económicas y ambientales, las cuales determinaron que las pruebas realizadas con H_2O_2 presentaron una mayor remoción de cianuro libre y cianuro total; además, de representar una gran ventaja sobre los tratamientos industriales, considerando aspectos de viabilidad y costo beneficio [24].

De la misma manera, Gaviria *et al.* investigaron la oxidación electroquímica como alternativa para el tratamiento de aguas residuales del proceso de beneficio de oro con cianuro, en una empresa de industria minera en el departamento de Caldas. En este estudio variaron la concentración inicial y velocidad de agitación. Las concentraciones iniciales fueron superiores a 1000 mg L^{-1} y la velocidad de agitación fue entre 500 y 750 *rpm*. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la mayor remoción de cianuro fue del 77 % para una concentración inicial de 2019 mg L^{-1} . Además de disminuir la concentración de cianuro, este proceso también reduce la concentración de la Demanda Química de Oxígeno (*DQO*) y Carbono Orgánico Total (*COT*), los cuales son parámetros de gran interés en el proceso de tratamiento de aguas residuales [25].

Con respecto al panorama regional, en municipios como Buenos Aires, Suarez y el Tambo pertenecientes al departamento del Cauca, la extracción de oro se realiza por medio de técnicas como cianuración, amalgamación con mercurio y precipitación gravimétrica. El sector minero ha optado por darle una mayor aplicabilidad a la técnica de cianuración, para dar cumplimiento a la normatividad actual vigente (Ley 1658 de 2013); aun así, la concentración de cianuro vertida a los cuerpos de agua se encuentra entre 1500 y 2000 mg L^{-1} superando los límites máximos permisibles establecidos en la Resolución 0631 de 2015. Sin embargo, el Ministerio de Minas y Energía en su informe técnico desarrollado en la zona minera

del departamento del Cauca en el 2017, proponen remplazar el mercurio por el cianuro para el proceso de beneficio de oro, así pues, no se encuentra evidencia documental que ponga con contexto el tratamiento de aguas residuales provenientes de los entables mineros que aseguren la disminución de agentes y sustancias contaminantes en el departamento del Cauca. Por lo tanto, existe una necesidad urgente en la búsqueda de alternativas de tratamiento de aguas residuales enfocadas en la remoción de cianuro y una posible recuperación del mismo, debido a que esta sustancia genera grandes impactos en el medio ambiente y a la salud [26].

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 Minería aurífera

La minería aurífera es la interacción de factores sociales, económicos y ambientales, que varían de acuerdo al contexto nacional, regional y local, pero, aun así, se encabeza como una de las actividades de mayor demanda y relevancia en el sector económico y político; este proceso se compone de varias etapas, desde la extracción de un yacimiento hasta el comercio del oro [27].

El territorio colombiano cuenta con una extensa riqueza en minerales gracias a los procesos geológicos que formaron su relieve (valles, cordilleras y costas). Desde épocas pretéritas los indígenas tenían conocimiento de explotación artesanal de la sal utilizando implementos de madera, del oro explotado en playas y rocas, de esmeraldas extraídas artesanalmente de los yacimientos, entre otras actividades mineras. Estos indicios de tradición minera arraigó la extracción de oro en diferentes zonas geográficas del Colombia como en Remedios y Segovia (Antioquia), en Marmato (Caldas), en Buenos Aires (Cauca), en Santa Rosa del Sur (Bolívar) y en

Istmina y Tadó (Chocó), por nombrar solo algunos de los municipios auríferos más representativos [2].

El auge de la minería aurífera ha traído grandes beneficios económicos al país, uno de los más relevantes es la creciente dependencia del sector económico a esta actividad, puesto que influye en el aumento del Producto Interno Bruto (PIB) desde el 2002, sin embargo, ha dejado daños irreversibles al medio ambiente, afectaciones a la salud de la población de los municipios donde se realiza y ha perturbado el equilibrio social e incluso la seguridad nacional; teniendo en cuenta, que este ejercicio industrial y económico es uno de los más antiguos e importantes para el país, se ha inquirido en la aplicación de técnicas sostenibles para el manejo de extracción de oro y tratamiento de residuos que se generan durante y después del proceso; de esta manera, proporcionando una disminución significativa de los impactos generados, propendiendo por el bienestar ambiental y social [2], [28].

2.2.2 Agua residual de entable minero

El agua es el recurso más importante en el proceso de extracción de oro, ya sea, en la aplicación de técnicas de beneficio de cianuración o amalgamación con mercurio. La liberación de las aguas residuales cianuradas producto de la minería aurífera sin ningún tipo de tratamiento en cuerpos de agua receptores contienen, además, de agentes cianurados (cianuro libre y acomplejado), metales como hierro, arsénico, zinc, manganeso y cobre en altas concentraciones, lo que puede provocar la muerte de la biota y una amenaza para la salud pública, en función de la utilización de dichas aguas para consumo humano [17], [27].

Las consecuencias del inadecuado manejo de las aguas residuales cianuradas se ven claramente reflejadas en el deterioro de la calidad de los recursos naturales y

afectación a su fauna y flora, como también, en las poblaciones humanas que notan como los residuos mineros líquidos contaminados son vertidos a ríos aledaños, impidiendo que el agua sea utilizada para consumo humano y para actividades agrícolas [29].

2.2.3 Remoción y recuperación de cianuro

Los cianuros son agentes que se pueden encontrar en el medio de manera natural, ya que, bacterias, hongos y algas pueden producirlo, y algunos alimentos lo producen en bajas concentraciones, no obstante, muchos de los cianuros que se encuentran en el suelo y agua provienen de procesos industriales, a través de la descarga de aguas residuales de la industria minera, industria galvánica entre otras [30].

La presencia de cianuros en efluentes mineros es una grave amenaza para los seres humanos y otros componentes del ecosistema, puesto que, los cianuros son altamente tóxicos y contaminantes, por ello, es sumamente importante que se eliminen antes de que las corrientes de aguas residuales de la industria minera aurífera sean vertidas al medio. Existen diferentes métodos que se centran en la destrucción de cianuro como lo son procesos fotolíticos, catalíticos, ultrasónicos, biológicos, electrolíticos y de intercambio iónico, pero este último, también suele utilizarse para la remoción y recuperación de cianuro, que consiste en la implementación de resinas o zeolitas como intercambiadores de iones en un líquido (agua) [3].

2.2.4 Resinas aniónicas

El método de intercambio iónico es conocido como uno de los métodos más eficientes en términos de reducción de tiempo y costo para la remoción y recuperación de metales y cianuro, con posibilidad de regeneración de resinas y tratamiento de las aguas residuales antes de su vertido en el medio ambiente a niveles de baja concentración para poder dar cumplimiento con las regulaciones de vertido según la normatividad vigente [3].

Para el tratamiento de aguas residuales se han utilizado diversas técnicas amigables con el medio, tanto biológicas como químicas y físicas. Una de ellas muy conocida es el empleo de resinas aniónicas sintéticas que son capaces de intercambiar iones (aniones y cationes) a través de la interacción polímero y solución [31]. En ese sentido, el uso de diferentes tipos de resinas para la remoción y recuperación de agentes presentes en los vertimientos mineros auríferos, impulsa la creación y el desarrollo de tecnologías que tengan como elemento activo este adsorbente, teniendo en cuenta el auge, oferta y disponibilidad de este producto en el mercado [31].

Así pues, las resinas de base fuerte y de base débil se consolidan como insumo de gran relevancia para usarse en el tratamiento de vertimientos provenientes de entables mineros auríferos, que contengan contaminantes iónicos de interés, en este caso el ion cianuro que presenta afinidad con las resinas aniónicas como se muestra en la **Figura 1**. En ese contexto, en el presente estudio se emplean dos tipos de adsorbentes **Amberlite IRA458 CI** y **Lewatit MonoPlus MP 68**, cuyas propiedades se presentan en la **Tabla 1**.

2.2.5 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción con resinas aniónicas consiste en la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente, es decir que, para este caso es la cantidad de cianuro (adsorbato) adherido a la interface de la resina de intercambio iónico (adsorbente). En aras de la simplicidad, se busca por medio de pruebas experimentales llegar al equilibrio de adsorción, el cual típicamente describe la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido sobre un adsorbente y la concentración del adsorbato en solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante, expresándolo en forma de isoterma de adsorción [32].

En esta investigación los resultados experimentales fueron ajustados a tres modelos de isotermas de adsorción correspondientes a **Freundlich**, **Langmuir** y **Wiegner-Jenny-Summers-Roberts (WJSR)** correspondientes a las **Ecuaciones 1-3**, respectivamente [33]–[37]. En la **Tabla 2** se presentan los parámetros de cada uno de los modelos de isotermas con una descripción del significado de cada uno:

$$q_e = K_F [CN^-]_{eq}^n \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$q_e = \frac{q_m b [CN^-]_{eq}}{1 + b [CN^-]_{eq}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$q_e = K_W \left(\frac{[CN^-]_{eq} - \beta [CN^-]_i}{[CN^-]_i - [CN^-]_{eq}} \right)^w \quad \text{Ecuación (3)}$$

Tabla 2. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción [33]–[37]

Modelo	Parámetro	Descripción
Freundlich	K_F	Coefficiente de adsorción: está relacionado con la fuerza de adsorción. A mayor valor, mayor es la carga adsorbida que se obtiene.
	n	Determina la curvatura de la isoterma. La isoterma es lineal cuando $n = 1$. Si $n < 1$ se obtiene una curva cóncava hacia abajo, asociada a una adsorción alta. Cuando $n > 1$ la isoterma es cóncava hacia arriba, asociada a una adsorción débil.
Langmuir	q_m	Capacidad máxima de adsorción en monocapa.
	b	Parámetro asociado a la energía de adsorción.
WJSR	K_w	Capacidad máxima de adsorción.
	β	Fracción de adsorbato no adsorbido.
	w	Determina el tipo de isoterma: Isoterma tipo II ($w < 0,5$) o Isoterma tipo III ($w \geq 0,5$).

Fuente: Elaboración propia

2.2.6 Producción más limpia

La aplicación de una estrategia ambiental preventiva que es articulada a ciclos productivos y prestación de servicios en la industria minera aurífera, que tiene como propósito reducir los riesgos a la población que vive en las inmediaciones de las plantas de beneficio, facilitando y asegurando la cadena productiva desde una perspectiva operacional y así minimizar los impactos generados al ambiente, que de manera transversal se propende por la conservación de ecosistemas estratégicos. En efecto, la producción más limpia se fundamenta en el principio de reducir al mínimo o eliminar los residuos en los cuerpos de agua, lo que evita un tratamiento de residuos generados, por lo tanto, surge la oportunidad para implementar estrategias ambientales que operen de manera mancomunada hacia un bien colectivo entre industria, hombre y ambiente [38].

2.2.7 Economía circular

Es el cambio del concepto del ciclo productivo minero aurífero, el cual, reutiliza y recicla materiales e insumos químicos, todas las veces que sea posible, para crear un proceso de productividad sostenible y amigable con el medio [39]. De esta manera, se extiende el ciclo de vida de las materias primas que son requeridas para desarrollar la actividad minera, mediante la recuperación y recirculación del cianuro, donde un residuo deja de ser un elemento inservible para desechar, y se convierte en una oportunidad de valor agregado [39].

2.2.8 Desarrollo sostenible

Es el interés de satisfacer las necesidades económicas de la industria minera, sin comprometer a las comunidades ni poner en riesgo el equilibrio natural del medio, abordando tres fundamentos que se encuentran articulados de manera interdependiente como lo son ambiente, sociedad y economía; de ahí surge la necesidad de la búsqueda de estrategias sostenibles del sector minero, que propicien procesos sanos, seguros y eficientes emanados a los principios del desarrollo sostenible, donde la industria minera se convierte en un modelo a seguir por otros procesos industriales [40].

2.3 BASES LEGALES

A continuación, en la **Tabla 3** se presenta una revisión exhaustiva de la normatividad ambiental enmarcada en la legislación colombiana, que, por medio de leyes, resoluciones y decretos, dan soporte y viabilidad a la ejecución y puesta en marcha del presente proyecto de investigación, que esta direccionado a la recuperación de

cianuro libre en efluentes mineros auríferos, puesto que, este compuesto pone en riesgo el equilibrio del medio ambiente.

Tabla 3. Marco normativo ambiental colombiano

Norma	Objeto
Ley 1955 de 2019	Por el cual se expide el Plan Nacional de Desarrollo 2018-2022. “Pacto por Colombia, Pacto por la Equidad” [41].
Decreto 1076 de 2015	Por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible [42].
Resolución 0631 de 2015	Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones [14].
Ley 1658 de 2013	Por medio del cual se adoptan las disposiciones la comercialización y uso del mercurio en las diferentes actividades del país, se fijan incentivos para su reducción y eliminación y se dictan otras disposiciones [15].
Decreto 3930 de 2010	Por el cual se dictan disposiciones en cuanto a usos del agua y residuos líquidos [43].
Ley 99 de 1993	Por la cual se crea el Ministerio del Medio Ambiente, se reordena el Sector Público encargado de la gestión y conservación del medio ambiente y los recursos naturales

	renovables, se organiza el Sistema Nacional Ambiental -SINA- y se dictan otras disposiciones [44].
--	--

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

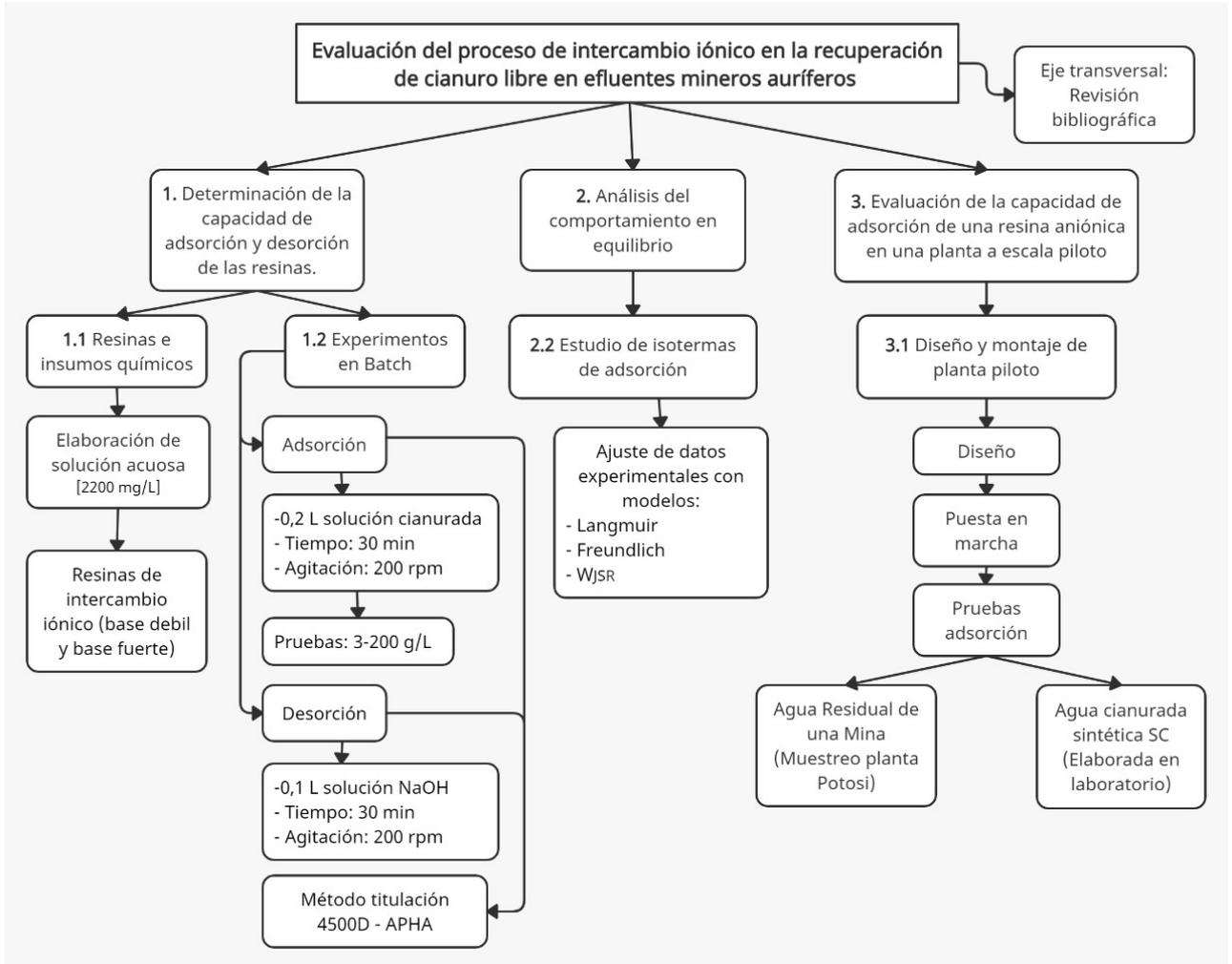


Figura 2. Esquema metodológico

Fuente: Elaboración propia

3.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE LAS RESINAS

3.1.1 Resinas e insumos químicos

Se preparó una solución acuosa de cianuro de sodio ($\text{NaCN} > 95\%$ pureza) a una concentración de 2200 mgL^{-1} , simulando la concentración de las aguas residuales producto de la actividad minera aurífera que opera la técnica de cianuración [45]. Para preparar 1 L de solución cianurada, se utilizó agua destilada a la que se le agregó hidróxido de sodio ($\text{NaOH} > 99\%$ pureza) hasta alcanzar un $\text{pH} > 12$, evitando así la formación de $\text{HCN}_{(g)}$. La **Figura 3** presenta el diagrama de especiación del cianuro, por tanto después de agregar 2,2 g de NaCN la formación de los productos CN^- o $\text{HCN}_{(g)}$ depende del pH de la solución. En ese sentido, a pH ácidos hay mayor cantidad de iones de hidrógeno (H^+) los cuales pueden unirse al ion cianuro generando $\text{HCN}_{(g)}$, el cual es altamente tóxico para el medio ambiente y salud de las personas; caso contrario sucede a pH altos puesto que, la concentración de H^+ es baja y se tiene una mayor concentración de iones hidroxilos (OH^-) pero el ion cianuro no reacciona con OH^- , por esa razón es posible encontrarlo como un anión puro [46].

Cabe resaltar que este proceso se realizó, bajo agitación magnética continua hasta disolver completamente el insumo químico, a una temperatura ambiente de 293 K y finalmente para evitar la volatilización de cianuro y conservar la solución la muestra se almacenó a 277 K [46].

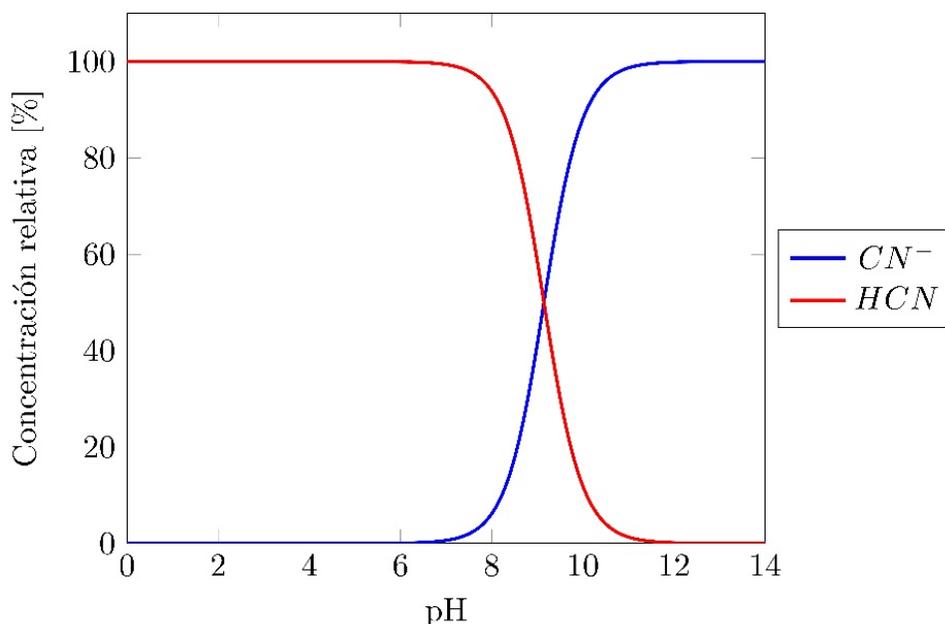


Figura 3. Diagrama de especiación del CN^- en función del pH.

$$[CN^-] = 2200 \text{ mgL}^{-1}$$

Fuente: [47]

Se utilizaron dos tipos de resina de intercambio aniónico, **Amberlite IRA 458 CI (Dow Chemical)** y **Lewatit MonoPlus MP 68 (Lanxess)**, una de base fuerte y otra de base débil, respectivamente como se puede observar en la **Fotografía 1**. Antes de realizar las pruebas de adsorción, ambas resinas fueron pesadas y activadas. En la etapa de activación, se sumergió completamente la resina de base fuerte en una solución 0,5 M de $NaOH$ y la de base débil en una solución 1,2 M de ácido clorhídrico (HCl), es importante resaltar que en el decurso de esta etapa ambas resinas fueron sometidas a agitación magnética de 200 rpm durante 10 min.



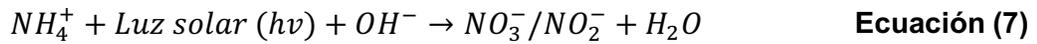
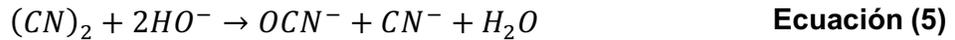
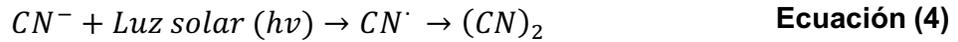
Fotografía 1. Resina de base fuerte (A) y resina de base débil (B)

Fuente: [48]

3.1.2 Experimentos en Batch

Los experimentos de adsorción se realizaron en modo discontinuo (*Batch*) utilizando 0,2 L de la solución alcalina de cianuro bajo una concentración de 2200 mg L^{-1} , mezclada con una cantidad pesada de resina que se varió de $3 - 200 \text{ g L}^{-1}$, durante 30 *min* bajo agitación magnética continua. La velocidad de agitación se determinó con anterioridad en 200 *rpm*, para asegurar que todas las partículas de la resina estuvieran en contacto con la solución y que no hubiese atrición entre ellas, mientras que para el tiempo se determinó que después de los 30 *min* no ocurrían cambios significativos en la concentración remanente de la solución cianurada. Adicionalmente, el sistema se cubrió completamente con papel aluminio para evitar la fotodegradación del cianuro en presencia de la luz solar, como se describe en las

Ecuaciones 4-7 mientras que, la eficiencia en la adsorción de cianuro libre se reportó como porcentaje de remoción (*% Rem*) y se calculó con la **Ecuación 8** [49].



$$\% Rem = 100 \frac{[CN^-]_i - [CN^-]_f}{[CN^-]_i} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde:

$[CN^-]_i$: Concentración inicial de cianuro libre, $mg\ L^{-1}$

$[CN^-]_f$: Concentración final de cianuro libre, $mg\ L^{-1}$

Una vez finalizada la adsorción, se separó la resina de la solución y entró en contacto con 0,1 L de una solución de NaOH a 0,5 M, bajo agitación magnética continua durante 30 min, para realizar la desorción del cianuro. En esta etapa, también se cubrió el sistema con papel aluminio para evitar la fotodegradación del cianuro. La concentración del cianuro recuperado (desorbido) se midió y se reportó

como porcentaje de recuperación respecto a la cantidad inicial ($\%Rec_{ini}$) y a la cantidad adsorbida en la resina ($\%Rec_{ads}$), calculados con las **Ecuaciones 9 y 10**, respectivamente.

$$\% Rec_{ini} = 100 \frac{[CN^-]_f^* V_{NaOH}^*}{[CN^-]_i V_{sln}} \quad \text{Ecuación (9)}$$

$$\% Rec_{ads} = 100 \frac{[CN^-]_f^* V_{NaOH}^*}{([CN^-]_i - [CN^-]_f) V_{sln}} \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde:

$[CN^-]_f^*$: Concentración de cianuro libre, medida en la solución de $NaOH$, después de la desorción

V_{NaOH}^* : Volumen utilizado de la solución de $NaOH$ (0,1 L)

V_{sln} : Volumen inicial de la solución cianurada (0,2 L)

Después de cada proceso (adsorción y desorción) se midió la concentración de cianuro libre en solución, para la cual, se utilizó el método estándar 4500D, reportado por la APHA (American Public Health Association) [50]. Este método consiste en la titulación de 50 mL de solución cianurada con nitrato de plata a 0,019 M ($AgNO_3$), empleando como indicador 0,5 mL de p-dimetilaminobenzalrodanina con una concentración de 200 mg L^{-1} usando acetona como solvente [51].

Para calcular la concentración de cianuro libre se utilizó la **Ecuación 11**:

$$[CN^-] = \frac{2 * [AgNO_3] * V_{AgNO_3} * M_{CN^-}}{(V_{alic}/1000)} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde:

$[CN^-]$: Concentración de cianuro libre, $mg L^{-1}$

$[AgNO_3]$: Concentración de nitrato de plata, 0,019 M

V_{AgNO_3} : Volumen utilizado de nitrato de plata, mL

M_{CN^-} : Peso molecular del ion cianuro, $26 g mol^{-1}$

V_{alic} : Volumen alícuota titulada, 50 mL

3.2 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO EN EQUILIBRIO

3.2.1 Estudio de isothermas de adsorción

Los estudios de isothermas de adsorción se realizaron a temperatura ambiente (293 K), variando la cantidad de resina ($3 - 200 g L^{-1}$) y manteniendo constante la concentración inicial de cianuro libre en $2200 mg L^{-1}$. La cantidad de cianuro libre adsorbido por unidad de masa de resina (q_e) se calculó utilizando la **Ecuación 12**.

$$q_e = \frac{V_{sln}}{m_a} ([CN^-]_i - [CN^-]_{eq}) \quad \text{Ecuación (12)}$$

Donde:

V_{sln} : Volumen de la solución, 0,2 L

m_a : Cantidad de resina

$[CN^-]_{eq}$: Concentración de equilibrio, alcanzada después de 30 minutos de agitación continua

Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados, utilizando el algoritmo de gradiente reducido generalizado, a los modelos de isothermas de adsorción de **Freundlich, Langmuir y WJSR**.

3.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE UNA RESINA ANIÓNICA EN UNA PLANTA A ESCALA PILOTO

3.3.1 Diseño y montaje de planta a escala piloto

Los resultados obtenidos en el proceso de adsorción permitieron elegir el tipo de resina para el diseño y montaje de una columna de adsorción de lecho fijo capaz de tratar un volumen máximo (V_m) de 300 L, el cual corresponde al punto de saturación completa de la resina fijando una concentración de 2200 mg L^{-1} . Cabe resaltar, que este volumen de tratamiento provenía de a una solución cianurada y de agua residual de una mina aurífera, Las muestras de esta última se tomaron de acuerdo a las indicaciones dadas por los funcionarios de la planta de beneficio Potosí ubicada en la vereda Pailitas del municipio de Buenos Aires - Cauca, de un día normal de producción. En ese contexto, se tomó un volumen de 150 L de agua cianurada reposada por un lapso de 15 días en tanques de almacenamiento, las muestras fueron empacadas en recipientes plásticos con tapas de seguridad y rosca y durante su transporte se conservaron a una temperatura de 288 K con bolsas de hielo. Al llegar a Popayán se refrigeraron a una temperatura de 277 K en el laboratorio de Ciencias Ambientales de la Corporación Universitaria Autónoma del Cauca.

En la **Figura 4** se muestra el diagrama de flujo del sistema de columna de adsorción utilizado y en la **Tabla 4** se detallan cada uno de los componentes de este.

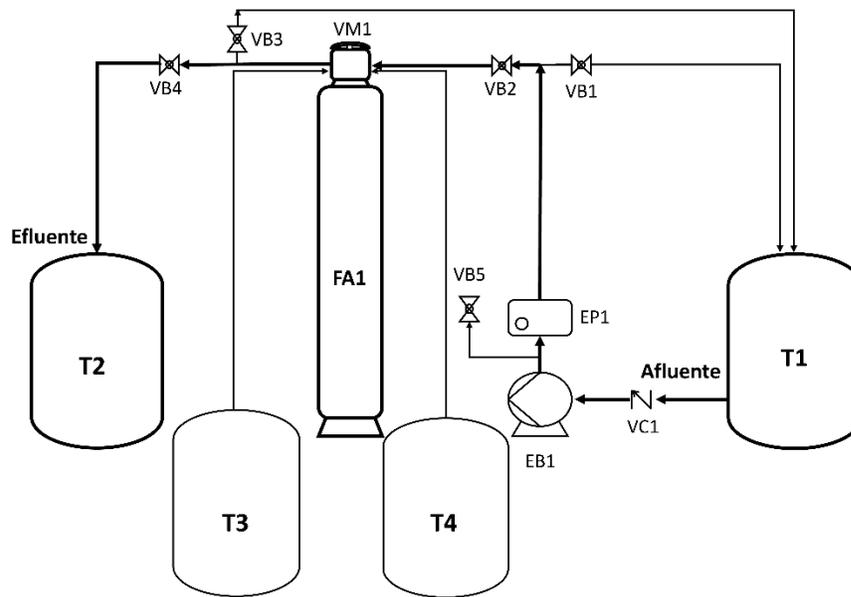


Figura 4. Diagrama de flujo del sistema de adsorción con columna de lecho fijo

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4. Componentes del sistema de adsorción con columna de lecho fijo

Nomenclatura	Descripción
T1	Tanque de alimentación
T2	Tanque de recepción
T3	Tanque de solución de HCl o NaOH
T4	Tanque de solución de NaOH
VC1	Válvula cheque tipo cortina
EB1	Electrobomba
EP1	Controlador electrónico
FA1	Filtro con resina aniónica
VM1	Válvula manual tipo timón de 5 posiciones
VB1	Válvula bola de drenaje y lavado
VB2	Válvula bola para servicio
VB3	Válvula bola de recirculación
VB4	Válvula bola recepción del efluente
VB5	Válvula bola para cebado de la electrobomba

Fuente: Elaboración propia

El volumen del lecho de resina requerido se determinó (V_{Res}) empleando la **Ecuación 13**.

$$V_{Res} = \frac{V_m [CN^-]_i \left(\frac{N}{M_{CN^-}} \right)}{CI_{Res}} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Donde:

M_{CN^-} : peso molecular del ion cianuro (26 mg mmol^{-1})

N : número de mEq en una $mmol$ del ion (carga del ion)

CI_{Res} : capacidad de intercambio de la resina

Para la selección de la bomba requerida por el sistema, se calculó la altura máxima del lecho filtrante (H_m) y el caudal máximo permitido por la resina (Q_m), empleando las **Ecuaciones 14 y 15**. El Q_m obtenido fue tomado como base para la selección de bombas comerciales que tuviesen un valor cercano a este.

$$H_m = \frac{4V_{Res}}{\pi D^2} (1 + \varepsilon_b) \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde:

ε_b : expansión del lecho filtrante que corresponde al 21 % del volumen de la resina

D : diámetro del filtro.

$$Q_m = \frac{\pi V_L D^2}{4} \quad \text{Ecuación (15)}$$

Donde:

V_L : velocidad lineal de carga máxima de la resina indicada en la ficha técnica.

Finalmente, durante la puesta en marcha del sistema de adsorción con columna de lecho fijo se midió experimentalmente el caudal de operación del equipo (Q_{op}), **Ecuación 16**, y de esta forma se calculó la pérdida de presión del sistema (lecho filtrante + accesorios), mediante la intersección del Q_{op} con la curva de operación de la bomba.

$$Q_{op} = \frac{V_{af}}{\theta_s} \quad \text{Ecuación (16)}$$

Donde:

V_{af} : volumen del afluente que atraviesa el sistema (50 L) y θ_s es el tiempo que tarda en recorrer el flujo en todo el sistema.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE LAS RESINAS

4.1.2 Adsorción

Los experimentos de adsorción de cianuro libre utilizando los dos tipos de resinas (de base fuerte – RBF y de base débil – RBD), mostraron que la RBD presentó una mayor remoción de este ion a medida que se aumentaba la cantidad de adsorbente que se varió de 3 a 200 $g L^{-1}$, ya que este tipo de resina generalmente presenta una mayor capacidad de intercambio que la RBF [31]. Adicionalmente, para ambos tipos de adsorbentes, el porcentaje de remoción mostró una relación directa con la cantidad de resina usada como se muestra en la **Figura 5**; lo que puede atribuirse a una mayor disponibilidad de sitios activos, en los que el ion cianuro puede adsorberse, a medida que se aumenta la carga de resina.

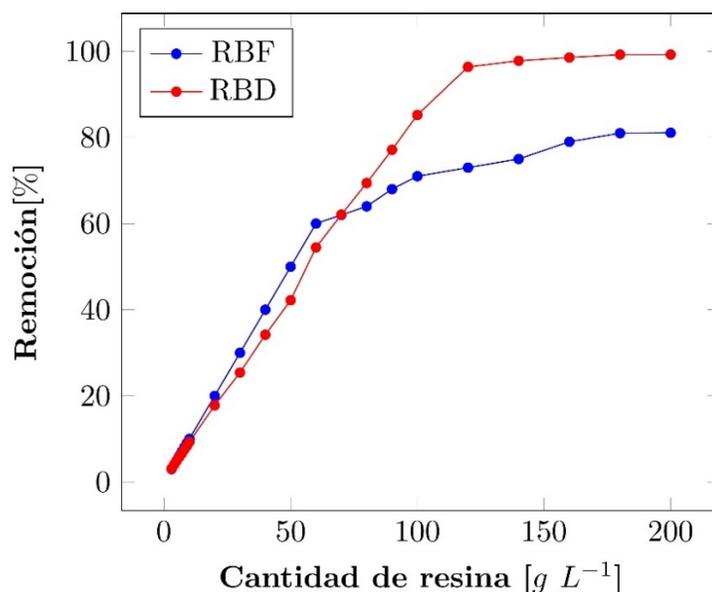


Figura 5. Remoción de cianuro libre vs cantidad de resina, utilizando RBF y RBD

Fuente: Elaboración propia

Los valores máximos de remoción obtenidos, 81 y 99 % para RBF y RBD para una cantidad de resina de 200 g L^{-1} , respectivamente, discrepan de las remociones reportadas por estudios anteriores. Simsek *et al.* obtuvieron remociones del 99 % para una RBF (Purolite A-250); sin embargo, para este estudio se estudiaron concentraciones iniciales de cianuro entre 50 y 1000 mg L^{-1} , que son inferiores a las empleadas en este estudio [3]. Maulana *et al.* obtuvieron remociones del 90 % de cianuro total utilizando zeolitas sintéticas; pero al igual que en el estudio anterior, emplearon concentraciones iniciales de cianuro inferiores a 2200 mg L^{-1} (50, 100, 200 y 300 mg L^{-1}) y un tiempo de contacto de 72 horas [19].

Por otro lado, los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción en Batch permiten poner en consideración a las resinas de intercambio iónico como un insumo altamente eficiente y efectivo para la remoción de cianuro libre; lo que posibilita el empleo de estas en los procesos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro provenientes de la industria minera, como una propuesta que busca reducir los impactos generados en el medio, estimular al sector industrial minero en la exploración de procesos de producción más seguros, que estén a la vanguardia en atender las necesidades sociales y económicas que demanda esta actividad a nivel nacional e internacional, además, de dar cumplimiento a la normativa actual vigente de los entes ambientales que se encuentran establecidos en la **Tabla 3**, exceptuando la Resolución 0631 de 2015.

Como se ha indicado antes, a pesar de los beneficios sustanciales en el uso de resinas aniónicas en la remoción de contaminantes altamente recalcitrantes y tóxicos como el cianuro, que se encuentran en las aguas residuales de la minería de oro, es importante aclarar que no basta con remover en cierto grado este agente, sino que es necesario aplicar tecnologías limpias que conlleven a la recuperación del cianuro, apuntando hacia un desarrollo sostenible que comprometa al sector

minero a actualizarse en temas de índole productiva y tratamiento de contaminantes; además, que inquiriendo y trabajando en ello se produzca una nueva percepción de la minería, desde un panorama ambiental, puesto que, históricamente la minería es concebida por estar altamente entrelazada con la degradación ambiental y la depredación de los recursos naturales [52], [53].

4.1.2 Desorción

En la etapa de recuperación de cianuro (desorción), el porcentaje de recuperación, respecto a la cantidad inicial, presentó una tendencia creciente con la cantidad de RBD utilizada, mientras que para la RBF el comportamiento fue inicialmente creciente y cambió a decreciente al aumentar la carga de la resina, como se presenta en la **Figura 6**.

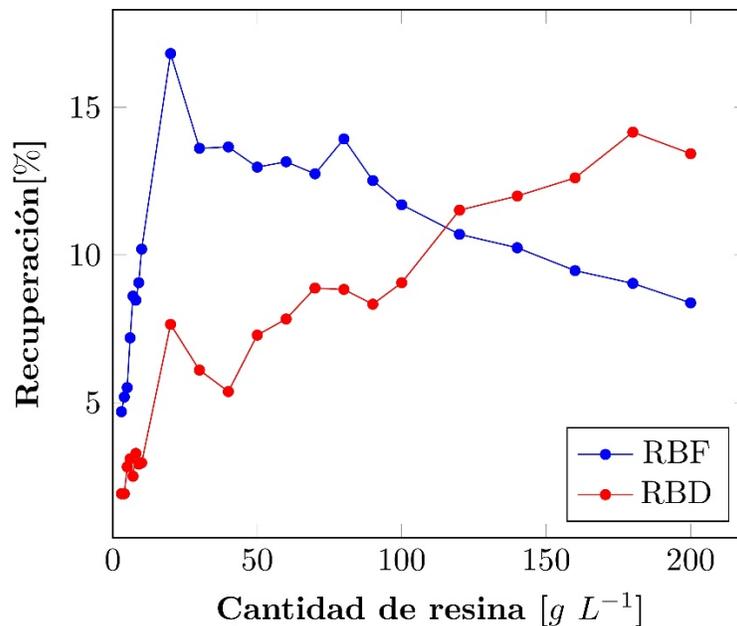


Figura 6. Recuperación de cianuro libre respecto a la cantidad inicial en solución

Fuente: Elaboración propia

Estas tendencias muestran que al emplear mayores cargas de resina, la cantidad de adsorbato recuperado es menor para la RBF que para la RBD; lo que puede estar relacionado con una mayor fuerza de atracción del ion cianuro con la RBF, cuyo grupo funcional es amonio cuaternario; mientras que para la RBD, que posee grupos funcionales amonio terciarios/cuaternarios, la cohesión sería más débil; permitiendo así que el CN^- adherido al adsorbente sea intercambiado con mayor facilidad por el ion OH^- del regenerante [7], [8], [54].

Si analizamos la recuperación tomando como base la cantidad de cianuro adherida a la resina, ambas resinas presentan un comportamiento similar; como se muestra en la **Figura 7** a medida que se utiliza una mayor cantidad de resina (con una mayor carga de cianuro adsorbida) el porcentaje de recuperación es menor; esto puede ser atribuido al hecho que se empleó una cantidad constante de iones OH^- en todas las pruebas de recuperación, creando mayores gradientes entre estos iones y el cianuro adsorbido cuando la carga de resina era más baja.

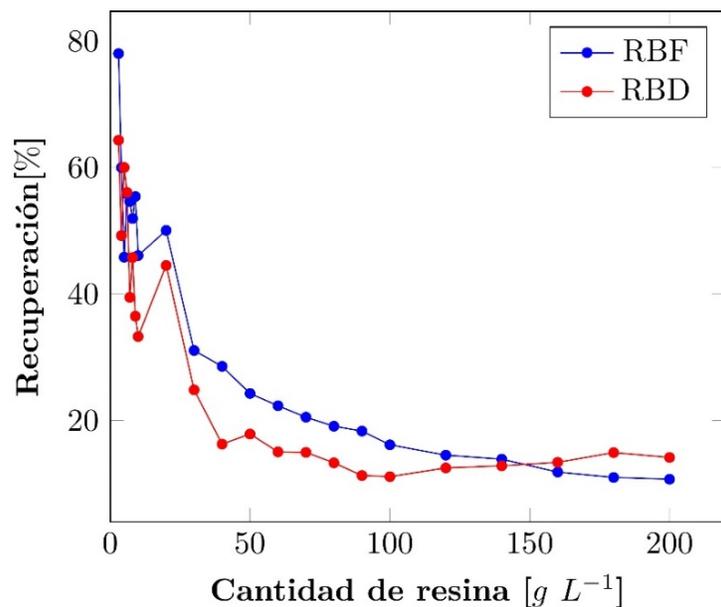


Figura 7. Recuperación de cianuro libre respecto a la cantidad de cianuro adsorbida en la resina
Fuente: Elaboración propia

Diversos autores han estudiado algunos métodos para la recuperación de cianuro. Gönen *et al.* utilizaron la técnica AVR (Acidificar, Volatilizar y Reneutralizar), alcanzando una eficiencia de recuperación de cianuro libre del 100 %, empleando una concentración inicial de 156 mg L^{-1} [20]. Estay *et al.* emplearon la técnica de adsorción en membrana llena de gas (GFMA), en la cual se hizo pasar una solución cianurada a través de una membrana hidrofóbica, obteniendo una recuperación de cianuro del 90 %. La concentración inicial de cianuro usada fue de 2000 mg L^{-1} , muy similar a la empleada en la presente investigación. Sin embargo, estas dos técnicas tienen la desventaja, que durante el proceso de recuperación generan $\text{HCN}_{(g)}$, el cual es sumamente peligroso y representa un alto riesgo a nivel operacional y de seguridad [21].

Aunque los resultados del proceso de desorción de cianuro libre en Batch no fueron los más satisfactorios, es importante resaltar que constituyen a porcentajes representativos y significativos para potencializar la recuperación de cianuro, puesto que rompen los esquemas ante el desaprovechamiento de un insumo que tiene un alto valor de reúso en el proceso de producción de oro, de manera que, se incentiva a la industria minera a profundizar en aspectos de desarrollo sostenible, producción más limpia y economía circular, donde lo que anteriormente se consideraba como contaminante y un residuo se aproveche nuevamente como insumo imprescindible en el ejercicio minero aurífero. Por lo tanto, esta disyuntiva no solo sería útil en la industria minera aurífera, sino que en toda aquella industria que utilice cianuro en sus procesos, y así, abrir brecha en el momento de generar perspectivas y propuestas en pro de la mejora del medio desde el campo industrial [53].

El componente ambiental es trascendental para el desarrollo de todo tipo de actividad industrial, es por ello, que desde la década de los ochenta las empresas mineras internacionales han incursionado en la búsqueda de herramientas, técnicas

y métodos para mejorar el ciclo del proceso minero desde la exploración hasta el cierre y rehabilitación del espacio afectado por la actividad minera, teniendo en cuenta las etapas que componen el ciclo de obtención del mineral; una de las formas más eficientes de mantener y mejorar la calidad del medio para las generaciones futuras, es la aplicación de producción más limpia que aborda estrategias ambientales, las cuales, se integran a los procesos de producción con el fin de aumentar la eficiencia empresarial y disminuir los riesgos para los seres humanos y el ambiente [55].

Es por ello, que la producción más limpia en la industria minera aurífera, juega un papel importante en el proyecto en cuestión, puesto que, se ha implementado una estrategia de recuperación de cianuro libre por medio de resinas aniónicas, lo cual, ha permitido identificar la generación de impactos positivos en los aspectos económicos, ambientales y sociales, en el marco de los principios del desarrollo sostenible, que se ven reflejados a través de la disminución en la compra de un insumo químico, reducción de afectaciones a ecosistemas acuáticos y mejora de la calidad de vida de las personas, que viven en zonas aferentes a los cuerpos de agua en el que la industria realizaba el vertimiento de líquidos residuales [55]. Además, se cumple con un tipo de producción sana y amigable con el medio, ya que el cianuro se recupera con el propósito de ser reutilizado en la cadena productiva minera haciendo alusión a los procesos de economía circular, que tiene como objetivo principal la eficiencia de los recursos, de ahí que, los residuos que comúnmente son generados en el transcurso de diferentes procesos, dejan de ser residuos y nuevamente se convierten en insumos regresándolos al ciclo productivo [56].

En ese contexto, el presente trabajo de investigación expone la recuperación de cianuro libre en las aguas residuales del proceso de cianuración de la actividad

minera aurífera, para ser reusado posteriormente. En este caso, el modelo de economía circular es aplicado con el fin de reducir la producción de residuos cianurados y utilizarlos nuevamente como insumos químicos en el ciclo productivo minero. En efecto, se trata de reciclar el cianuro libre con la finalidad de prolongar su ciclo de vida a través de su reintegro en la actividad productiva; con esta acción, no solo se mejora un proceso, sino que se transforma la perspectiva frente a los términos *contaminante* y *residuo*, puesto que, son considerados como un problema y no como una posible coyuntura, que puede representar un valor agregado [57]. Así pues, desde un punto de vista químico y ambiental, la recuperación del cianuro es concebida como una posible solución a la problemática desencadenada por el uso del cianuro, que aborda de manera sustancial la finalidad de esta investigación.

4.2 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO EN EQUILIBRIO

4.2.1 Estudio de isothermas de adsorción

La **Figura 8** muestra el ajuste realizado a los datos experimentales sobre los modelos de isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y WJSR. Para los datos obtenidos, con ambas resinas, el modelo que presentó un mejor ajuste fue la isoterma WJSR, con coeficientes de regresión R^2 de 0,96 y 0,93 para la resina de base fuerte y la débil, respectivamente, como se evidencia en la **Tabla 5**.

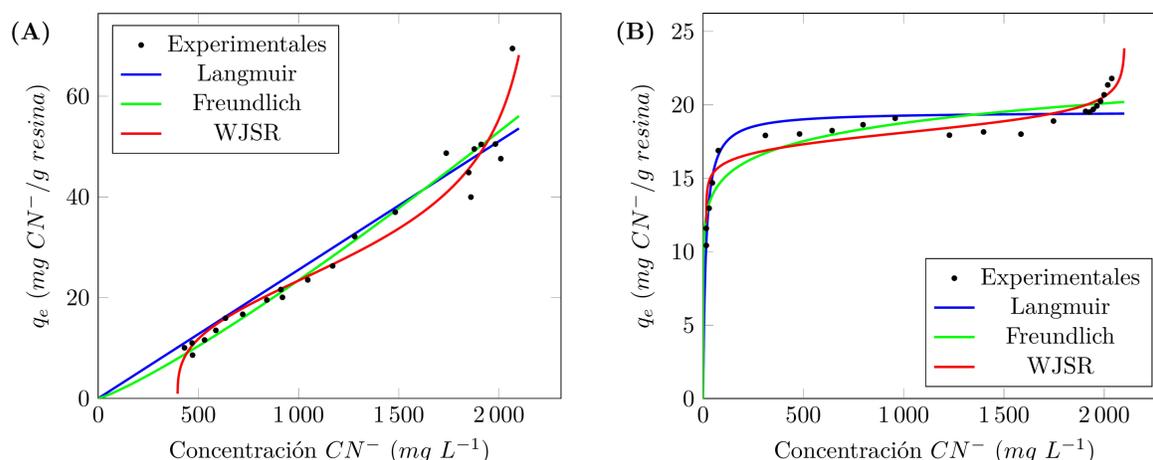


Figura 8. Isothermas de adsorción para los datos obtenidos con la resina de base fuerte **(A)** y la de base débil **(B)**
Fuente: Elaboración propia

Tabla 5. Parámetros de isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y WJSR

	RBF		RBD	
Modelo	Parámetros	R^2	Parámetros	R^2
Freundlich	$K_F = 7,06 \times 10^{-3}$ $n = 1,17$	0,94	$K_F = 9,47$ $n = 0,1$	0,87
Langmuir	$q_m = 44,871.2$ $b = 5,69 \times 10^{-7}$	0,94	$q_m = 19,53$ $b = 0,074$	0,88
WJSR	$\beta = 0,178$ $K_W = 29,47$ $w = 0,32$	0,96	$\beta = 0,0076$ $K_W = 18,20$ $w = 0,04$	0,93

Fuente: Elaboración propia

Para el modelo WJSR, con los datos obtenidos con la RBD se obtuvo un valor de β (fracción de adsorbato que permanece en la solución) menor que con los de la RBF, lo que se relaciona con el mayor porcentaje adsorción de la RBD a medida que se aumenta la carga de resina, como se muestra en la **Figura 5** [58]. Adicionalmente, la constante de la capacidad de adsorción (K_W) arrojó un valor mayor para RBF que para RBD; esta diferencia podría deberse a que K_W está directamente relacionada

con la capacidad de adsorción (q_e) de la resina, la cual es mayor para RBF cuando la cantidad es baja y presenta una tendencia decreciente, que puede ser explicada por el incremento en el número de sitios activos a medida que aumentaba la cantidad de resina; mientras que la cantidad de moléculas de adsorbato se mantuvo constante (2200 mg L^{-1}), lo anterior pudo ocasionar una baja saturación de los sitios activos al presentarse una progresiva disminución de la relación moléculas de adsorbato/sitios activos disponibles [58]. Como se presenta en la **Figura 9** donde se evaluó la capacidad de adsorción de las resinas respecto a la cantidad del adsorbente utilizada.

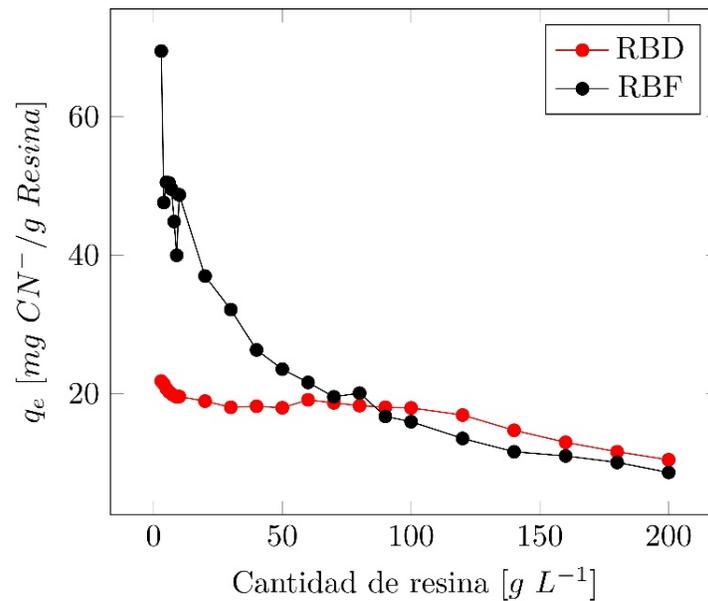


Figura 9. Capacidad de adsorción de las resinas RBD y RBF

Fuente: Elaboración propia

El valor del parámetro w indica el tipo de isoterma que más se ajusta a los datos, $w \geq 0,5$ para isotermas tipo III y $w < 0,5$ para isotermas tipo II. Con los datos obtenidos, para RBF y RBD el valor de w es menor a 0,5; lo que sugiere que para ambas resinas la isoterma que describe su forma es la tipo II; indicando que pueden

existir fuertes interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, presentando una adsorción en monocapa hasta el punto de inflexión y una adsorción posterior en capas sucesivas (multicapas) [58]–[60].

4.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE UNA RESINA ANIÓNICA EN UNA PLANTA A ESCALA PILOTO

4.3.1 Diseño y montaje de planta a escala piloto

La resina escogida para diseñar y construir el sistema de adsorción de columna de lecho fijo fue la RBD, ya que presentó un mayor porcentaje de remoción y recuperación que la RBF en las pruebas de adsorción en Batch. El sistema posee una columna de lecho filtrante con capacidad de 30 L, que contiene 20 L de resina **Lewatit Monoplus MP 68** y un caudal máximo de tratamiento de 8,57 galones por minuto (*gpm*) (**Ecuación 15**), el cual fue comparado con las especificaciones técnicas de la bomba (**Pedrollo, PKm60**), que trabaja con un caudal máximo de 10,57 *gpm*, muy cercano al requerido por el sistema. Durante la puesta en marcha del sistema, se calculó un caudal de operación de 5 *gpm* (**Ecuación 16**), el cual es menor al caudal máximo permitido, lo que garantiza un buen funcionamiento hidráulico del prototipo.

Las pérdidas de presión del sistema se determinaron al interceptar el caudal operacional con la curva de operación de la electrobomba, como se muestra en la **Figura 10**, obteniendo un valor de 25 *m.c.a* (245,2 *kPa*), siendo este valor menor a la presión máxima permitida por la electrobomba (40 *m.c.a* ~ 392 *kPa*) y a la presión máxima del lecho (30 *m.c.a* ~ 294 *kPa*), lo que indica que el funcionamiento del sistema es adecuado, evitando la pérdida de utilidad y de capacidad de intercambio de la resina [8].

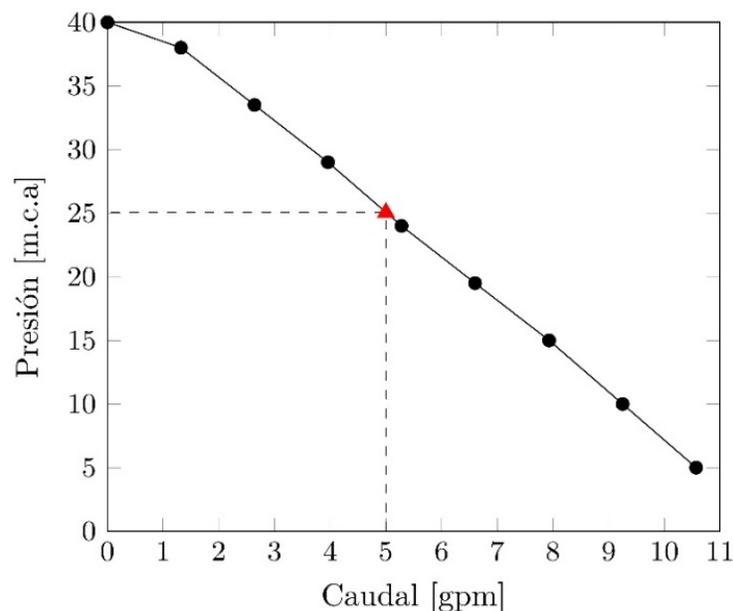


Figura 10. Determinación gráfica de la caída de presión del sistema

Fuente: Elaboración propia

Las pruebas de adsorción de cianuro se realizaron hasta llegar al punto de saturación de la resina; se utilizaron dos tipos de muestra, una de solución cianurada sintética (SC) y dos muestras de aguas residuales provenientes de una mina de oro (ARM), con concentraciones de cianuro libre de 2165 mg L^{-1} , 1596 mg L^{-1} y 1463 mg L^{-1} , respectivamente.

La SC obtuvo el mayor porcentaje de remoción de CN^- (97,13 %), mientras que las muestras de ARM presentaron remociones de 88,45 % y 24,79 %. Esta discrepancia entre las remociones de la SC y la ARM puede deberse a los componentes adicionales de las muestras de ARM, los cuales, interfieren y compiten con el CN^- en el proceso de adsorción. La **Tabla 6** exhibe las concentraciones y porcentajes de remoción de cada uno de los metales, mientras que la **Figura 11** expone los resultados de las pruebas de adsorción antes y después de pasar por el sistema. La prueba realizada con SC solo contienen CN^- , es decir, no se presentó una

competitividad en el intercambio iónico. Aunque, el porcentaje de remoción fue representativo, aun no es suficiente para dar cumplimiento con la legislación colombiana, puesto que, la concentración del efluente continua siendo mayor a los valores límites máximos permisibles $62,14 \text{ mg L}^{-1} > 1,00 \text{ mg L}^{-1}$ [14].

Tabla 6. Caracterización agua residual proveniente de una mina aurífera a la entrada y salida sistema de adsorción con columna de lecho fijo

	METALES DISUELTOS				METALES TOTALES				
	Calcio (mg/L)	Cobre (mg/L)	Hierro (mg/L)	Zinc (mg/L)	Calcio (mg/L)	Cobre (mg/L)	Hierro (mg/L)	Sodio (mg/L)	Zinc (mg/L)
Entrada	172,14	1526,55	206,69	146,65	195,91	1598,92	315,91	9674,20	157,14
Salida	162,08	415,30	102,29	0,39	169,06	479,40	268,77	8605,21	0,59
%Remoción	5.84	72.79	50.51	99.74	13.71	70.02	14,92	11,05	99,63

Fuente: Elaboración propia

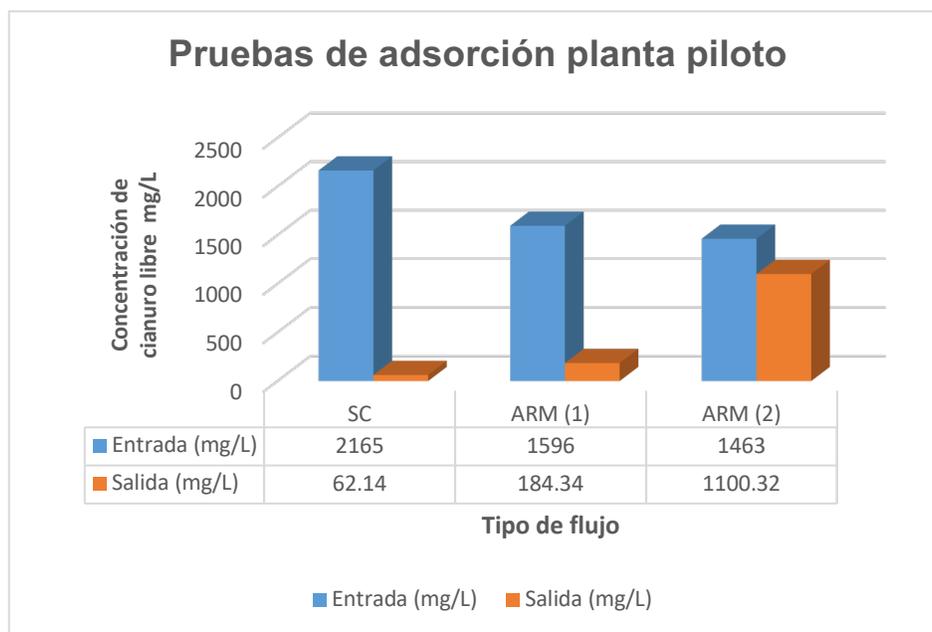


Figura 11. Pruebas de adsorción en planta piloto
Fuente: Elaboración propia

Según lo mencionado con antelación, respecto a los componentes de las ARM, se tomaron muestras representativas del afluente y del efluente, para realizar una caracterización en un laboratorio externo certificado de la Universidad Pontificia Bolivariana, donde se identificó la presencia de metales disueltos y totales correspondientes a Ca, Cu, Fe, Zn y Na, los cuales presentan una concentración en gran magnitud antes de pasar por el sistema y una disminución sustancial después del proceso de adsorción, lo que sugiere que estos pudieron haberse adherido al lecho fijo, provocando de manera apresurada la saturación de la resina y alterando la dinámica de intercambio iónico del cianuro, puesto que este tipo de resinas también es utilizada en el tratamiento de aguas residuales de la industria galvánica, que se caracterizan por contener sustancias tóxicas y este tipo de metales, las **Figuras 12 y 13** comparan las concentraciones de los agentes contaminantes que se encuentran en el afluente y el efluente de las ARM [8], [60].

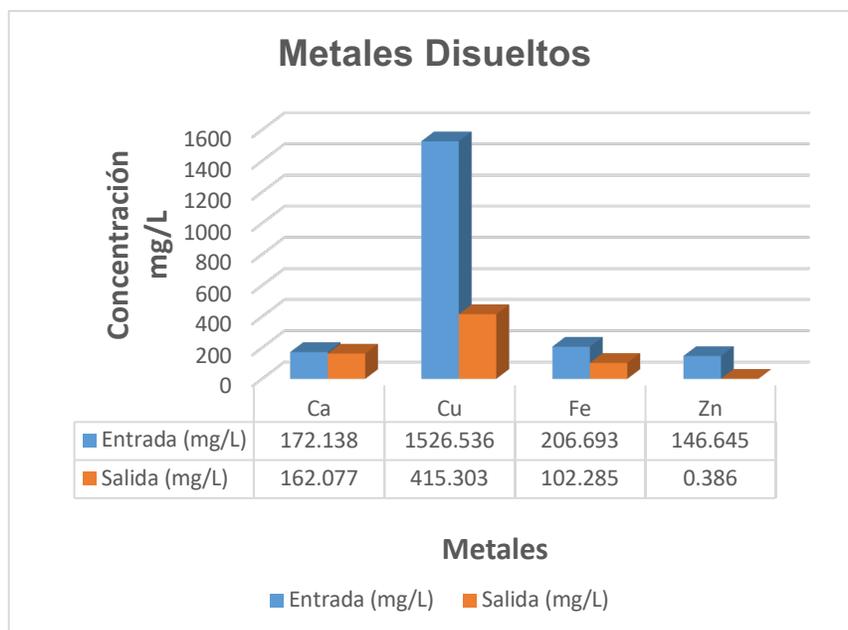


Figura 12. Metales disueltos ARM

Fuente: Elaboración propia

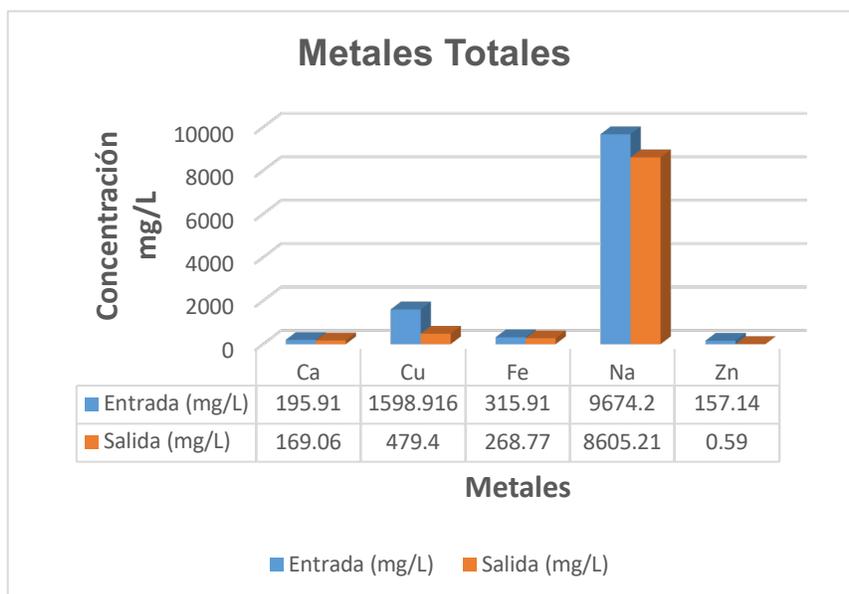


Figura 13. Metales totales ARM

Fuente: Elaboración propia

Tras la modificación del proceso de adsorción entre resina y CN^- y la saturación expedita de la resina en las pruebas con ARM, los porcentajes de remoción de CN^- se vieron drásticamente afectados respecto a la última prueba de adsorción realizada en el sistema como se muestra en la **Figura 11**, en efecto, la presencia de otras sustancias diferentes al CN^- en este tipo de agua estropea el cumplimiento a cabalidad del propósito inicial del sistema (remoción de CN^-), puesto que, las aguas residuales aún permanecen con una concentración elevada ($1100,32 \text{ mg L}^{-1} > 1,00 \text{ mg L}^{-1}$), lo que impide que se acate la normativa reguladora para este tipo de vertimientos [14].

Si bien no se dio cumplimiento a la normativa reguladora de los valores máximos permisibles de los vertimientos producidos en la actividad minera, si se da pie para dar cumplimiento con la Ley 1658 de 2013, la cual promueve el uso de diferentes técnicas amigables con el medio y prohíbe la implementación del mercurio para los procesos de beneficio mineros auríferos; en ese sentido desde la academia se

generan y apoyan posibles estrategias de índole investigativa para mejorar la operación de las actividades mineras, de manera que esta industria disminuya la producción de impactos negativos al medio, cambiando la perspectiva que se tiene de la minería aurífera [15].

El sistema de adsorción de columna de lecho fijo es muy eficiente para la remoción no solo de CN^- , sino también, para otros tipos de sustancias presentes en estos fluidos en movimiento; lo que abre una brecha para dar continuidad a proyectos de investigación enfocados en el manejo de vertimientos mineros y en cualquier sector productivo e industrial que genere residuos líquidos con contenidos cianurados y otros contaminantes nombrados con anterioridad. Así mismo, cabe resaltar que a través del prototipo a escala piloto se comprueba que al operar a pH altamente básicos no se genera HCN_g , garantizando seguridad para las personas que realizaron la puesta en marcha de esta planta, además de ofrecer una alternativa tecnológica para el tratamiento de aguas residuales no domésticas, contaminadas por agentes que ya se encuentran regulados por la norma y que demandan un extenso campo de investigación para dar solución a las problemáticas ambientales generadas a lo largo de la historia, en la búsqueda continua y permanente del bienestar social y salud ambiental.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se realizaron pruebas de adsorción y desorción en Batch, utilizando dos tipos de resina aniónica, una resina de base fuerte (RBF) y una resina de base débil (RBD). En las pruebas de adsorción la resina que obtuvo un mayor rendimiento fue la RBD con una remoción de cianuro libre del 99 % con una carga de resina de 200 g L^{-1} , de igual forma esta resina fue la que presentó un mejor desempeño en el proceso de desorción, es decir, en la recuperación de cianuro libre; adicionalmente ambos procesos se realizaron bajo una temperatura de 293 K .
- Los datos obtenidos en las pruebas de adsorción en Batch, permitieron poner en consideración a las resinas de intercambio iónico como un insumo altamente eficiente y efectivo para la remoción de cianuro libre; lo que posibilita el empleo de estas en los procesos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro, no solo en la minería aurífera, sino también, en cualquier campo de la industria que genere residuos líquidos cianurados.
- Los resultados del proceso de recuperación de cianuro libre en Batch no fueron los más satisfactorios, pero es importante resaltar que constituyen porcentajes representativos y significativos para potencializar la recuperación de cianuro, además posibilitan el aprovechamiento de un insumo que tiene un alto valor de reúso en el proceso de producción de oro.

- El alcance de la recuperación de cianuro libre proveniente de las aguas residuales de la industria minera, permitieron expandir este proceso a prácticas enfocadas en los ejes del desarrollo sostenible, en los principios de producción más limpia y bajo los fundamentos de la economía circular, que permiten divisar un cambio positivo para el modelo de beneficio minero.
- Para ambas resinas el modelo de isoterma de adsorción que mejor describió los datos obtenidos fue el de Wiegner-Jenny-Summers-Roberts (WJSR), sugiriendo que los datos siguen la forma de una isoterma tipo II, indicando que pueden existir fuertes interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, presentando una adsorción en monocapa hasta el punto de inflexión y una adsorción posterior en capas sucesivas (multicapas).
- Se utilizó la RBD para diseñar y construir el sistema de adsorción con columna de lecho fijo ya que, presentó un mayor porcentaje de remoción en las pruebas de adsorción en Batch, y se realizaron 3 pruebas de adsorción con dos tipos de afluentes (SC y ARM). Los resultados obtenidos mostraron mayor remoción de cianuro libre cuando se usó SC, lo que sugiere la presencia de interferencias en ARM que aceleran la saturación de la resina. Estas interferencias podrían deberse, principalmente, a la presencia de cobre y zinc, los cuales fueron adsorbidos por el lecho.
- A través de la puesta en marcha del prototipo a escala piloto, se comprobó que al operar a pH altamente básicos no se genera HCN_g , lo que garantizó seguridad para las personas que realizaron las pruebas en planta, además, de que se diseñó y se ejecutó una alternativa tecnológica para el tratamiento de aguas residuales no domésticas, contaminadas por agentes cianurados.

5.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda, abordar futuras investigaciones de la industria minera desde una perspectiva interdisciplinaria, puesto que, desde las diversas áreas del saber se dan solución a problemáticas del contexto de manera concisa y profunda, que posibilita el cumplimiento de los objetivos planteados y ofrecen soporte al análisis crítico de los resultados, además de propender por la mejora del proceso productivo la actividad minera aurífera.
- Se considera importante promover que instituciones de educación superior desarrollen actividades de formación e investigación, en temas encaminados a la mejora continua de los procesos mineros; a través de tecnologías limpias, basándose en ejes del desarrollo sostenible e implementando los principios de la economía circular, puesto que, el aspecto ambiental es transversal en cualquier actividad productiva.
- Se propone escudriñar a profundidad las tecnologías limpias que conlleven a la recuperación del cianuro, apuntando hacia un desarrollo sostenible que comprometa al sector minero a actualizarse en temas de índole productiva y tratamiento de contaminantes.
- Se sugiere que se realicen más investigaciones en la recuperación de cianuro libre por medio de resinas aniónicas, puesto que, queda un precedente que abre las puertas a continuar incursionando en los procesos de tratamiento de aguas residuales de la industria minera o de cualquier industria que genere residuos líquidos con cianuro.

- Se recomienda que se indague en estudios, tecnologías, y métodos para la recirculación del cianuro libre nuevamente en el ciclo de producción de oro, de manera que, se le trascendencia útil a los resultados obtenidos en este proyecto de investigación.
- Se invita a bordar desde diferentes perspectivas, las propuestas de investigación que se encuentran orientadas a la mejora de una actividad productiva como lo es la minería aurífera, propendiendo por el cambio de concepto que se tiene de esta actividad tan antigua e importante para la economía colombiana, así de esta manera, se apunta hacia un proceso económico más viable y sostenible.
- Se aconseja realizar una investigación exhaustiva de autores nacionales e internacionales que hayan realizado e implementado tecnologías para la recuperación de cianuro, además, de inquirir en la búsqueda de normativa y legislaciones aplicables, que den severidad, veracidad, validez y soporte a futuros proyectos de investigación direccionados en campo industrial minero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Federal Department of Foreign Affairs, “SDC experiences with formalization and responsible environmental practices in artisanal and small-scale gold mining in Latin America and Asia (Mongolia)Foreign,” *Foreign Aff.*, vol. 91, pp. 1–60, 2012.
- [2] PNUMA y MADS, *Sinopsis nacional de la minería aurífera artesanal y de pequeña escala*, no. 1. Bogotá, DC, Colombia, 2012.
- [3] H. Simsek, M. Kobya, E. Khan, and A. Bezbaruah, “Removal of aqueous cyanide with strongly basic ion-exchange resin,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 36, no. 13, p. 12, 2015.
- [4] J. Lozada and E. Arends, “Aspectos ambientales de los diferentes tipos de minería de oro, desarrollados en la reserva forestal Imataca,” *Rev. For. Latino-Americana*, vol. 27, no. 15, p. 17, 2000.
- [5] J. Stevenson, M. Botz, T. Mudder, A. Wilder, R. Richins, and B. Burdett, “Recovery of cyanide from mill tailings,” in *The Cyanide Monograph*, 1st ed., London: Mining Journal Books, 1998.
- [6] S. Chryssoulis and J. McMullen, “Mineralogical Investigation of Gold Ores,” in *Gold Ore Processing*, 2nd ed., Canada, 2016, pp. 57–94.
- [7] Dow, “Amberlite IRA458 Cl ion Exchange Resin,” no. 177. p. 4, 2018.
- [8] Lanxess, “Lewatit MonoPlus MP 68.” Cologne, Germany, pp. 1–5, 2011.
- [9] A. Balkema, *Tailings and mine waste '02*. Netherlands: Swets & Zeitlinger, 2002.
- [10] G. Ángel and D. Alvear, “Análisis del impacto ecosistémico en la zona de influencia de la microcuenca de la quebrada cascabel por afectación al

recurso hídrico generado en el proceso de explotación aurífera en Marmato, Caldas, Colombia,” Universidad de Manizales, 2013.

- [11] SGS Mineral Services, “Cyanide Recovery,” pp. 1–6, 2013.
- [12] M. Botz, T. Mudder, and A. Akcil, “Cyanide treatment: Physical, chemical and biological processes,” in *Advances in gold ore processing*, Mike Adams, Ed. 2005, pp. 672–700.
- [13] C. Fleming, “Cyanide Recovery,” in *Gold Ore Processing*, Canada: Elsevier B.V., 2016, pp. 647–661.
- [14] MADS (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible), *RESOLUCIÓN 0631 De 2015*. 2015, p. 73.
- [15] MADS (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible), *LEY 1658 DE 2013*. 2013, p. 9.
- [16] Comisión chilena de cobre, “Mercado del cianuro de sodio y uso en la minería del oro en Chile.” Dirección de estudios y políticas públicas, p. 25, 2014.
- [17] M. Lopez, J. Santos, C. Quezada, M. Segura, and J. Perez, “Actividad minera y su impacto en la salud humana,” *Cienc. UNEMI*, vol. 9, no. 17, p. 92, 2016.
- [18] D. Kaušpediene, A. Gefeniene, and R. Ragauskas, “Removal of aqueous cyanide from alkaline solutions using a weak base anion exchanger in comparison with a strong base anion exchanger,” *Chemija*, vol. 27, no. 2, pp. 100–108, 2016.
- [19] I. Maulana and F. Takahashi, “Cyanide removal study by raw and iron-modified synthetic zeolites in batch adsorption experiments,” *J. Water Process Eng.*, vol. 22, no. September 2017, pp. 80–86, 2018.
- [20] N. Gönen, O. Kabasakal, and G. Özdil, “Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 113, no. 1–3, pp. 231–236, 2004.

- [21] H. Estay, M. Ortiz, and J. Romero, "A novel process based on gas filled membrane absorption to recover cyanide in gold mining," *Hydrometallurgy*, vol. 134–135, pp. 166–176, 2013.
- [22] E. Gil, C. Camargo, and T. Pineda, "Oxidación fotocatalítica de cianuro," *Univ. EAFIT*, p. 55, 2005.
- [23] A. Gaviria and L. Meza, "Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas," *Rev. Dyna*, pp. 31–44, 2006.
- [24] J. Fajardo, D. Burbano, E. Burbano, J. Apraez, and M. Moreano, "Estudio de métodos químicos de remoción de cianuro presente en residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro de veta en el departamento de Nariño," *Luna Azul*, no. 31, pp. 8–16, 2010.
- [25] G. Gavira, G. Miguel, and G. Izabela, "Tratamiento de aguas residuales del proceso de lixiviación de oro con cianuro a través de oxidación electroquímica," Universidad Nacional, 2016.
- [26] Ministerio de Minas y Energía, "Informe técnico de la guía metodológica para el mejoramiento productivo del beneficio de oro sin uso del mercurio," no. 311. Bogotá, Colombia, p. 442, 2017.
- [27] OMS, *La minería aurífera artesanal o de pequeña escala y la salud*. Ginebra, Suiza, 2017.
- [28] E. Goñi, A. Sabogal, and R. Asmat, "Minería informal aurífera en Colombia." p. 89, 2014.
- [29] J. Garzón and J. Rodríguez, "Gestión ambiental de aguas residuales industriales con mercurio proveniente de la minería aurífera a nivel mundial: Estado del arte," *ProQuest Diss. Theses*, p. 146, 2009.

- [30] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, “Resumen de Salud Pública Cianuro,” *Div. Toxicol. y Med. Ambient. Nat.*, p. 23, 2006.
- [31] A. Wachinski, “Synthetic anion exchangers,” in *Environmental Ion Exchange*, Second., Taylor & Francis Group, Ed. 2017, pp. 33–46.
- [32] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*, lillustrat. Walter De Gruyter, 2012.
- [33] E. Worch, *Adsorption technology in water treatment - Fundamentals, processes, and modeling*. Berlin: De Gruyter, 2012.
- [34] H. Freundlich, “Über die Adsorption in Lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, no. 4, pp. 385–470, 1907.
- [35] S. Qi, L. Schideman, and T. Boyer, “Determining minimum ion exchange resin usage for NOM removal,” *J. Environ. Eng.*, vol. 139, pp. 1152–1161, 2012.
- [36] G. Wiegner and H. Jenny, “Ueber Basenaustausch an Permutiten - Kationenumtausch an Eugelen,” *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 42, no. 3, pp. 268–272, 1927.
- [37] R. S. Summers and P. V. Roberts, “Activated carbon adsorption of humic substances,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 122, no. 2, pp. 367–381, 1988.
- [38] M. Torres, “Programa de producción más limpia (PML) en los procesos de limpieza, desinfección y mantenimiento locativo en el sector hospitalario en Bogotá.” Universidad Libre, Bogotá, D.C, p. 117, 2013.
- [39] D. Bourguignon, “Closing the loop New circular economy package,” no. 573899, p. 9, 2016.
- [40] G. Gallopín, *Sostenibilidad y desarrollo Sostenible: un enfoque sistémico*. Santiago de Chile: Naciones Unidas, 2003.
- [41] Congreso de Colombia, *LEY 1955 DE 2019*, no. 50. 2019.

- [42] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, *DECRETO 1076 DE 2015*. 2015, p. 654.
- [43] Ministerio de Ambiente Vivienda y desarrollo territorial, *DECRETO 3930 DE 2010*. 2010, p. 29.
- [44] Congreso de Colombia, *LEY 99 De 1993*, no. 41146. 1993, p. 44.
- [45] Ministerio de Minas y Energía and Servicio Geológico Colombiano, “Informe técnico de la guía metodológica para el mejoramiento productivo del beneficio de oro sin uso del mercurio, Suárez, Buenos Aires y El Tambo - Cauca,” no. 311. p. 442, 2017.
- [46] M. J. Logsdon, K. Hagelstein, and T. I. Mudder, *The management of cyanide in gold extraction*. Ottawa, Ontario: International Council on Metals and The Environment, 1999.
- [47] J. Gustafsson, “Visual MINTEQ 3.1,” 2013. .
- [48] Verlek, “Resinas de intercambio iónico,” 2019. .
- [49] J. Viña, B. Fernandez, M. Fernandez, J. Ayala, and C. Ania, “Photochemical degradation of cyanides and thiocyanates from an industrial wastewater,” *Moleculas*, vol. 24, no. 1373, p. 7, 2019.
- [50] APHA (American Public Health Association), *Standard methods for the examination of water and waste water.*, 23rd ed., vol. 56, no. 3. Washington, 1999.
- [51] Ministerio de Vivienda Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, “Manual de procedimientos analíticos para aguas y efluentes.” p. 174, 1996.
- [52] J. Medina, T. Cuenca, C. Serrano, and L. Carrillo, “Minería de oro y comunidades locales del Sur de Córdoba en Colombia, el caso de la mina El Alacrán.” Fundación ALBOAN, p. 36, 2019.
- [53] J. Herrera, “La protección medioambiental en minería y el desarrollo minero

sostenible.” Universidad politécnica de Madrid, Escuela técnica superior de ingenieros de minas, Madrid, p. 63, 2008.

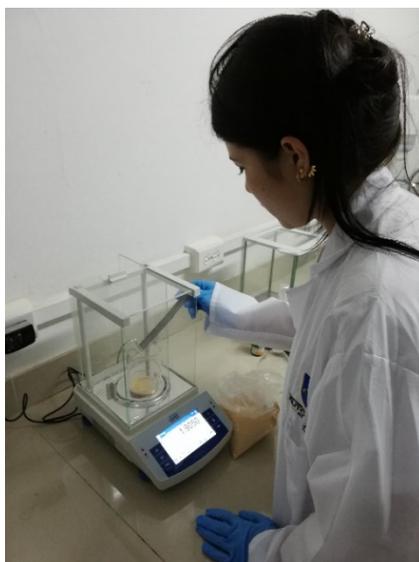
- [54] A. Wachinski, *Environmental Ion Exchange: Principles and Design*, 2nd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- [55] ONUDI, “Manual de producción más limpia.” p. 29, 2006.
- [56] World Economic Forum, “Harnessing the fourth industrial revolution for the circular economy consumer electronics and plastics packaging.” Platform for Accelerating the Circular Economy (PACE), Switzerland, 2019.
- [57] G. Zamora and O. Hinojosa, “Economía circular-Caso de estudio: producción minera de concentrados de Pb-Ag-Zn en Bolivia,” *Rev. medio Ambient. Min. y minería*, vol. 4, no. 2519, p. 17, 2019.
- [58] S. Qi and L. C. Schideman, “An overall isotherm for activated carbon adsorption of dissolved natural organic matter in water,” *Water Res.*, vol. 42, no. 13, pp. 3353–3360, 2008.
- [59] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [60] Á. Chávez, D. Cristiancho, and O. Édga, “Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas,” *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 8, no. 14, p. 12, 2009.

ANEXOS



Anexo 1. Preparación de la solución cianurada

Fuente: Elaboración propia



Anexo 2. Pesaje de la resina de base débil

Fuente: Elaboración propia



Anexo 3. Activación de las resinas aniónicas

Fuente: Elaboración propia



Anexo 4. Proceso de adsorción y desorción

Fuente: Elaboración propia



Anexo 5. Medición de la concentración de CN^- con método titrimétrico

Fuente: Elaboración propia



Anexo 6. Recolección de muestras de agua cianurada de la planta de beneficio Potosí

Fuente: Elaboración propia



Anexo 7. Planta piloto

Fuente: Elaboración propia