



**TREATMENT OF CYANIDE SOLUTIONS AND PRECIPITATION OF CYANIDE METALS BY REACTION WITH HYDROGEN PEROXIDE AND CAUSTIC SODA, THE PERSO METHOD; OBTAINING ECONOMICALLY USEFUL SLUDGE**

**TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE CIANURO Y PRECIPITACIÓN DE METALES CIANICIDAS POR REACCIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y SODA CAUSTICA, EL MÉTODO PERSO; OBTENCIÓN DE LODOS ECONÓMICAMENTE ÚTILES**

Received 11 30 2018  
Accepted 12 27 2018  
Published 12 30 2018

Vol. 35, No.5, pp. 161-167, Nov./Dic. 2018  
Revista Boliviana de Química

35(5), 161-167, Nov./Dec. 2018  
Bolivian Journal of Chemistry



Full original article

Peer-reviewed

Victor B. Ascuña R.<sup>1</sup>, Javier G. Zela O.<sup>2</sup>, Hector G. Bolaños S.<sup>3</sup>, Pedro L. Mamani C.<sup>4</sup>, Roberto P. Huamani B.<sup>5</sup>, Paul K. Huanca Z.<sup>6\*</sup>

<sup>1</sup>Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

<sup>2</sup>Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

<sup>3</sup>Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

<sup>4</sup>Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

<sup>5</sup>Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

<sup>6</sup>Escuela Profesional de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. De Materiales, phone +5154200037, Arequipa, Perú, materiales@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmateriales/>

Keywords: Total cyanide, Free cyanide, Cyanide oxidation.



## ABSTRACT

Combination of hydrogen peroxide and caustic soda in solution, denominated by the authors "Perso method", results in the formation of a strong oxidant, which is effective in the detoxification of total cyanide and precipitation of complex metals that are found in solutions.

The present work shows the technical feasibility of reusing water from the gold tailings instead of fresh water (as in agriculture or in the mining process) avoiding the saturation of cyanide metals in the operation circuit. After a chemical treatment at an optimum pH, follows the obtaining of a solution with a lesser amount of cyanide metals, impacting favorably in the production of better quality doré bars.

The hexagonal experimental design was applied which involves a series of tests of different molar ratios of hydrogen peroxide and caustic soda, time (min) vs concentration of total cyanide, and concentration of copper and silver. The process was fast and efficient. With an initial concentration of 200 mg/l of free cyanide, 2.2 mg/L of silver, 200 mg/l of copper and a molar ratio of  $(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ NaOH})/(\text{CN}^-) = 8$ , it was possible to achieve a final concentration of 1.5 ppm of cyanide, 1 ppm Ag, 5 ppm Cu. In contrast, a molar ratio of  $(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ NaOH})/(\text{CN}^-) = 12$ , afforded a final concentration of 0.8 ppm of cyanide, 0.8 ppm Ag and 2 ppm Cu, in the same time of reaction (45 min). The precipitate of metals such as silver and copper characterized as economically usable sludge, has an economic interest in the market.

\*Corresponding author: [phuanca@unsa.edu.pe](mailto:phuanca@unsa.edu.pe)

## RESUMEN

La combinación de peróxido de hidrógeno y soda cáustica en solución, denominada por los autores "método Perso", da como resultado la formación de un oxidante fuerte, que es eficaz en la desintoxicación del cianuro total mediante la precipitación de metales cianídicos complejos que se encuentran en las soluciones.

El presente trabajo muestra la viabilidad técnica de reutilizar el agua de los relaves de oro en lugar del agua dulce (como en la agricultura o en el proceso de extracción) evitando la saturación de metales cianídicos en el circuito de operación. Después de un tratamiento químico a un pH óptimo, sigue la obtención de una solución con una menor cantidad de metales cianídicos, lo que repercute favorablemente en la producción de barras doré de mejor calidad.

El diseño experimental aplicado es el diseño hexagonal que implica una serie de pruebas de diferentes relaciones molares de peróxido y soda cáustica, tiempo (min) frente a la concentración de cianuro total y la concentración de cobre y plata. El proceso fue rápido y eficiente. Con una concentración inicial de 200 mg / l de cianuro libre, 2,2 mg / l de plata y 200 mg / l de cobre, pH = 11, y una relación molar  $(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ NaOH}) / (\text{CN}^-) = 8$ , fue posible lograr una concentración final de 1.5 ppm de cianuro, 1 ppm de Ag y 5 ppm de Cu. En contraste, una relación molar de  $(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ NaOH}) / (\text{CN}^-) = 12$ , proporcionó una concentración final de 0,8 ppm de cianuro, 0,8 ppm de Ag y 2 ppm de Cu en el mismo tiempo de reacción (45 min). El precipitado de metales como plata y cobre, es caracterizado como lodo económicamente aprovechable y tiene un interés económico en el mercado.

## INTRODUCCIÓN

El cianuro existe en diferentes formas de acuerdo a su composición y estabilidad, cada una con diferente grado de toxicidad siendo la más tóxica, el cianuro libre ( $\text{CN}^-$ ) y el cianuro de hidrogeno (HCN), letales con una dosis de 90 a 100 mg/l y detectable desde los 20-30 mg/l [1,2]. El cianuro libre en solución puede transformarse a formas menos tóxicas mediante la degradación natural, precipitación, recuperación, adsorción sobre carbón activado y oxidación siendo este último el más aplicado.

La vida media del cianuro de hidrógeno en la atmósfera es de aproximadamente 1 a 3 años, éste se encuentra principalmente como cianuro de hidrógeno gaseoso. Los compuestos de cianuro se mueven con bastante facilidad en el suelo, formándose cianuro de hidrógeno que luego se evapora; otros compuestos de cianuro se transforman a otras formas químicas por la acción de microorganismos en el suelo. En concentraciones altas, el cianuro es tóxico a estos microorganismos ya que permanece sin ser cambiado a otras formas y atraviesa el suelo llegando hasta el agua subterránea [3]. Las distintas formas de exposición a este compuesto para algunos animales y humanos son: Al respirar aire cerca de sitios de desechos peligrosos que contienen cianuro; al beber agua, tocar tierra o comer



alimentos que contienen cianuro de manera natural como algunos tipos de frijoles y almendras; el humo de cigarrillos y el humo proveniente de incendios, son fuentes importantes de cianuro [1,4]. En la actualidad, grandes cantidades de cianuro en sus distintas formas son descargados a diario en suelos, aguas y aire procedente de diferentes actividades industriales tales como la minería, en el proceso de recuperación de oro [5]. En Perú, el 20 % de la producción minera aurífera es informal, lo cual hace que la problemática de la contaminación por cianuro, mercurio y otros desechos tóxicos se agudice aún más, debido al poco control del cumplimiento de las normas que regulan sus usos y emisiones al ambiente, contaminando suelos, aire y agua. Entre los departamentos más afectados tenemos a Madre de Dios, La Libertad y Cajamarca, siendo Madre de Dios donde se centra el 96% de la minería informal [6]. Existen métodos de tratamientos químicos para degradar el cianuro que generalmente se basan en la cloración alcalina [7], pero no son muy recomendables debido a que utilizan reactivos que causan otro tipo de contaminación, es el caso de los tratamientos de cianuro mediante oxidación con hipoclorito de calcio, produciéndose cianato de calcio y finalmente cloruro de cianógeno y organoclorados, liberándose al medio ambiente cloro residual y cloruros [8]. Entre los efectos que estos compuestos pueden causar a largo plazo, se pueden mencionar: carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis, enfermedades respiratorias y encefalopatías crónicas [9]. Por lo tanto, es necesario recurrir a otros tratamientos complementarios, que controlen la liberación de los nuevos contaminantes cuya acumulación llega a ser igual o más dañino que el mismo.

Otro método de tratamiento de soluciones cianuradas es mediante la descomposición por uso de la radiación solar, pero es un proceso lento que requiere de varios días de retención [10].

Un trabajo técnico presentado por el investigador Teixeira [11], demostró que el uso de la oxidación avanzada, (Oxígeno Single) fue muy efectivo para la oxidación de contaminantes relevantes en soluciones que contenían cianuro, la aplicación de oxidación avanzada fue patentada por Daude- Lagrave en 1980 [11]. Ésta no es aplicable, sin embargo, a las industrias mineras en procesos de desintoxicación de cianuro. Otros estudios mencionan el tratamiento de efluentes cianurados implementado en la extracción de plantas auríferas en Sudamérica [12]. La presente investigación es un método alternativo de oxidación de cianuro denominado “Método Perso” y es un aporte personal de los autores.

El aumento de la concentración de cobre en el mineral, contamina al circuito de procesamiento por ser un cianicida, consumiendo más reactivo (cianuro), por lo que es necesario buscar un método para precipitar este metal en las soluciones de recirculación a la operación y disminuir el consumo de agua fresca. El estudio contempla usar el agua proveniente de los relaves previo tratamiento químico. Debido a las bajas concentraciones de cianuro total y metales totales que se obtienen, esta solución tratada aumenta la eficiencia de adsorción de valores significativos de oro y plata en las columnas de carbón del proceso CIC (cianuración en columna), aumentando en un 0.5% la recuperación total.

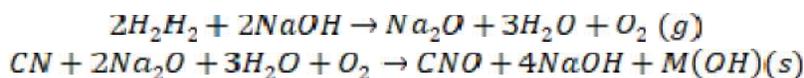
## EXPERIMENTAL

El efecto de la oxidación, derivada de la sinergia de peróxido y soda caustica denominada Método Perso en la cinética de desintoxicación de cianuro y precipitación de metales, fue medido para una composición de efluentes de la industria que contienen cianuro a una concentración de 215 mg/l, 173.45 mg/l de cobre y 2.34 mg/l de plata, en un rango de pH de 8 a 9.

Las pruebas experimentales fueron realizadas en envases de vidrio de 1 litro con agitación magnética, la temperatura se mantuvo en el rango 25 +/- 1°C, los reactivos usados fueron soda cáustica a una concentración de 10% proporcionada por Empresa Caustica (Perú) y peróxido de hidrógeno (concentración 50%) por Peróxidos Do Brasil, el pH fue monitoreado por un equipo Multiparámetro Modelo HQ40d.

Cada experimento comenzó con adición de soda caustica y peróxido de hidrógeno con un rango de tiempo de agitación de 45 a 85 minutos, controlando la temperatura y el pH con equipo medidor pH tester 30 wd-35634-30 oakton. Los resultados de metales obtenidos se determinaron con un equipo Merck Spectraquant similar al método EPA 335.2 (US EPA 1983) e ISO 6703 usando equipo fotométrico Merck Nova 60.

Cada prueba experimental fue definida por el diseño experimental hexagonal usando como valor definido la relación molar oxidante/CN<sup>-</sup>, basado en las siguientes reacciones químicas:





## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto de la relación molar ( $H_2O_2$ - NaOH: $CN^-$ ; $H_2O_2$ - NaOH: Cu; $H_2O_2$ - NaOH: Ag)

Las concentraciones iniciales de la solución cianurada se detallan en la Tabla 1

Tabla N°1. Concentraciones iniciales de soluciones cianuradas de los relaves

$CN^-T$ (mg/L)	Cu (mg/L)	Ag (mg/L)	pH
215	173.45	2.34	8.2

Todas las pruebas fueron realizadas y replicadas experimentalmente con un error estimado de 0.1 mg/l, los gráficos del diseño hexagonal se derivan de la Tabla 2, que explica la respuesta de la concentración de cianuro, cobre y plata en función a las relaciones molares oxidante/ $CN^-$

Tabla N° 2. Diseño Hexagonal con variables de relación molar y tiempo de agitación.

N°	Relac.Molar	Tiempo agitación (minutos)	$CN^-T$ (mg/L)	Cu (mg/L)	Ag (mg/L)	pH
1	12	65	1.50	0.60	1.50	9.60
2	11	85	1.20	0.85	1.20	9.10
3	9	85	2.50	1.45	1.75	8.60
4	8	65	3.20	2.54	1.40	8.40
5	9	45	3.50	3.20	0.80	8.60
6	11	45	1.20	2.86	0.40	9.10
7	10	65	0.95	1.95	0.95	9.60
8	10	65	1.30	2.15	1.30	9.40
9	10	65	1.25	2.40	1.25	9.80

Efecto de la relación molar (oxidante:  $CN^-$ ) vs tiempo de agitación (minutos) para diferentes respuestas de concentración de cianuro total

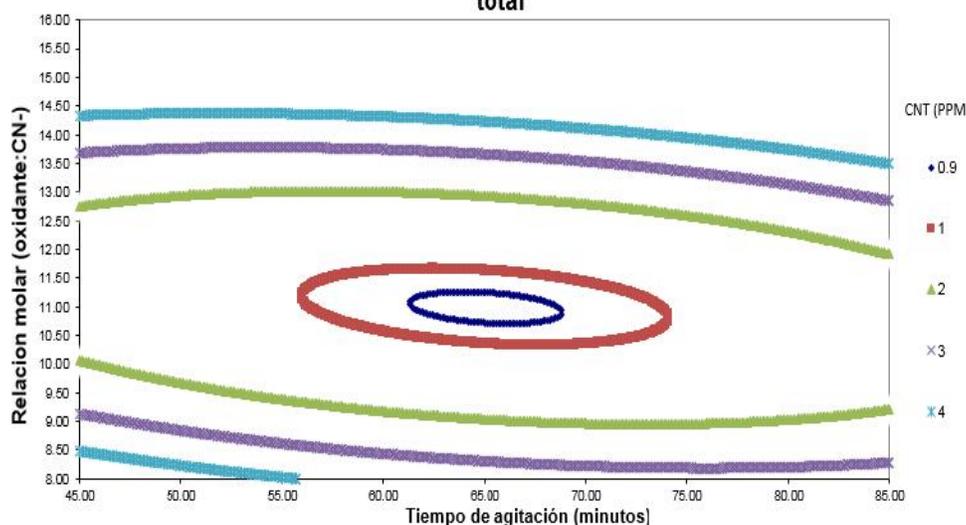
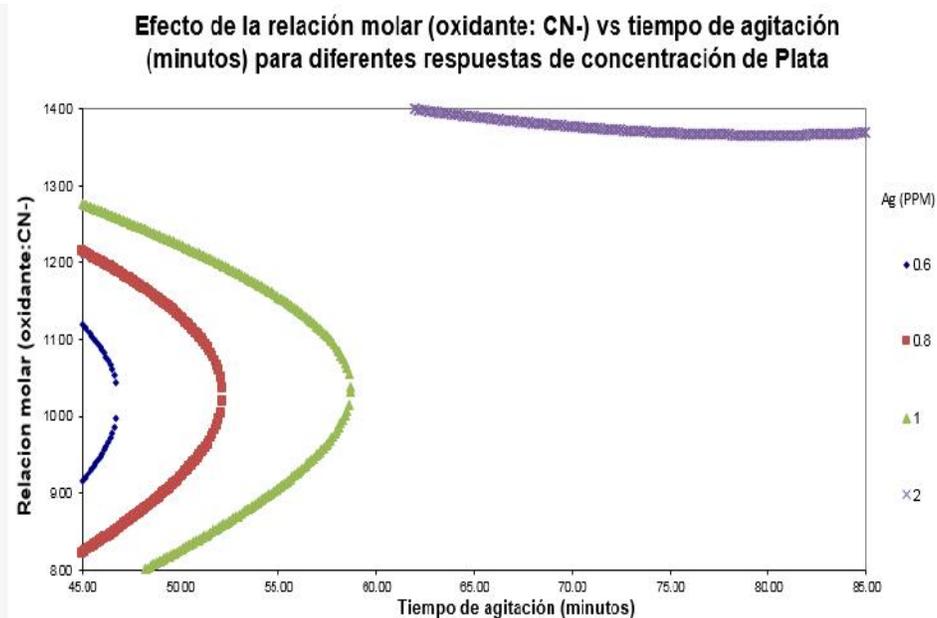
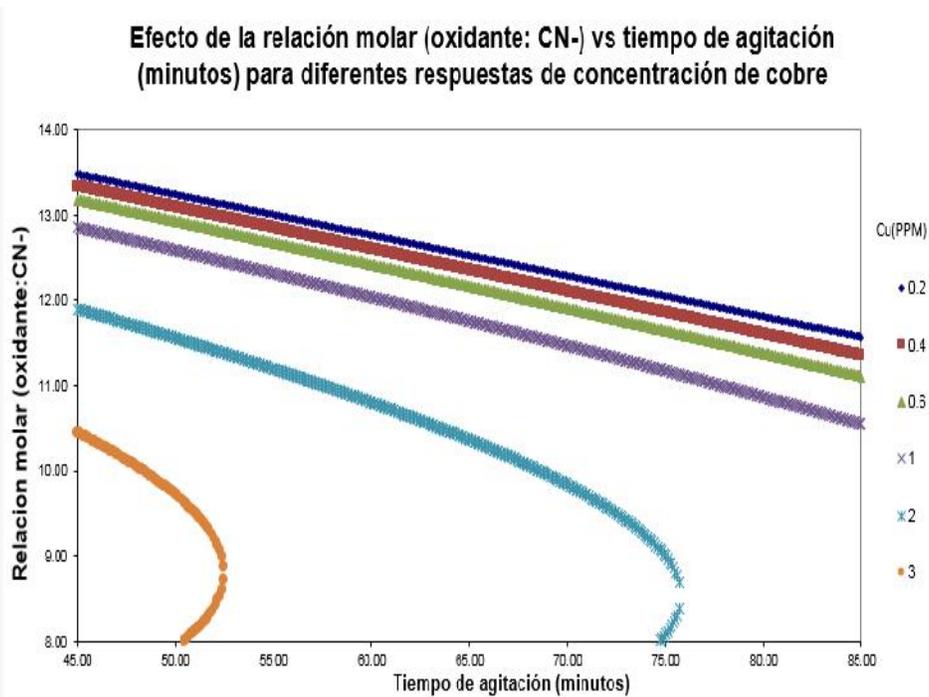


Figura No 1: Efecto de la relación molar de oxidante:  $CN^-$  vs tiempo de agitación para la destrucción de cianuro total en soluciones cianuradas



*Figura No 2: Efecto de la relación molar de oxidante:CN- vs tiempo de agitación para la precipitación del cobre proveniente de las soluciones cianuradas*



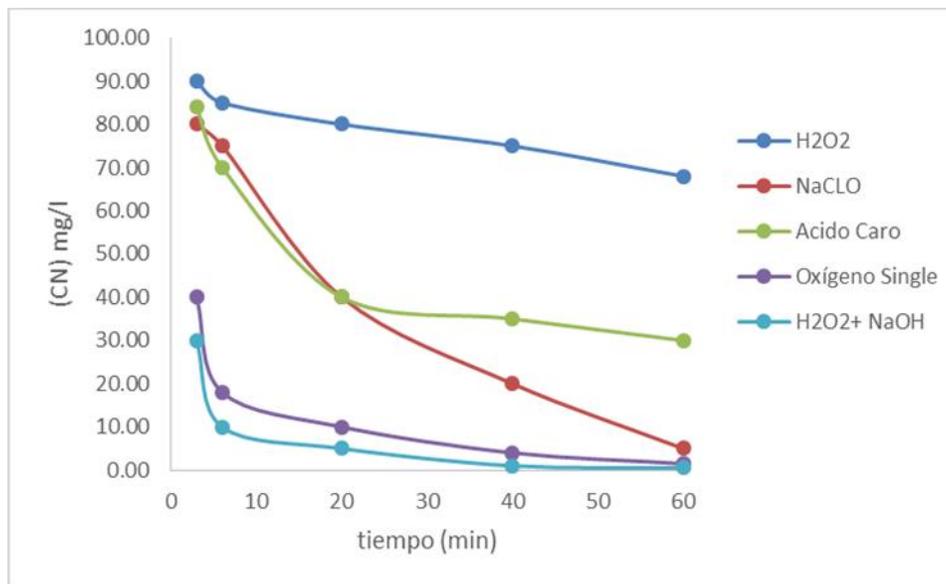
*Figura No 3: Efecto de la relación molar de oxidante:CN- vs tiempo de agitación para la destrucción de cianuro total en soluciones cianuradas*



En las figuras 1, 2 y 3 se puede apreciar que según el diseño experimental hexagonal, se llega a concentraciones menores a 1 ppm para el cianuro y 3 ppm para el cobre y la plata.

#### *Oxidación peróxido de hidrógeno-soda caustica en comparación con otros métodos*

En la Figura 4 se muestran las curvas de destrucción de cianuro en comparación con otros oxidantes convencionales, a saber, cloración alcalina (NaClO), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido caro, Oxígeno Single y oxidación peróxido de hidrógeno – soda. Estas pruebas son realizadas a una concentración inicial [CN<sup>-</sup>] = 100 mg/l con una ratio estequiométrico de oxidante/CN<sup>-</sup>, pH= 8,2, T= 22°C. La comparación muestra que la oxidación de peróxido de hidrógeno con soda caustica es 4 veces más rápida que la cloración y 8 veces más rápida que el uso de peróxido de hidrógeno sólo, el Oxígeno Single es el segundo método más rápido.



*Figura No 4. Curvas de destrucción de cianuro por oxidación (peróxido-soda) en comparación con otros oxidantes convencionales.*

#### *Obtención de lodos económicamente aprovechables*

El tratamiento de las soluciones cianuradas con método peróxido de hidrógeno-soda caustica, permitió obtener una concentración de metales en los sólidos que son económicamente atractivos para una posterior venta de 0.5 kg de sólido precipitado/m<sup>3</sup> de solución tratada, ver tabla 4.

**Tabla N° 4:** Características de los sólidos precipitados

Au (g/tm)	Ag (oz/tm)	Cu %
30	4	8

#### *Usos del agua tratada*

Riego de las aguas de relaves por aspersión reemplazando al uso de agua fresca en las diferentes soluciones utilizadas en las áreas de planta como molienda, cianuración en tanques y flotación.



## CONCLUSIONES

La combinación de peróxido de hidrógeno y soda cáustica en solución, denominada por los autores "método Perso", da como resultado la formación de un superóxido ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) que es efectivo en la desintoxicación de ion cianuro en la solución, misma que presenta una reducción significativa en concentración de cianuro respecto al producto de oxidación, cianato ( $\text{N C-O}^-$ ), después de la oxidación. El  $\text{Na}_2\text{O}$  reacciona más rápidamente que el peróxido de hidrógeno, que la oxidación avanzada (Oxígeno Single), o cuando son usados separadamente en la misma relación molar del oxidante/ $\text{CN}^-$ .

El proceso es efectivo para un rango de pH 11 - 12, en el cual la coloración de la solución de cianuro tratada, es un indicador de una buena desintoxicación de cianuro y remoción de metales. Como ilustración, para una concentración inicial de 100 ppm de  $\text{CN}^-$ , pH = 8 - 9 y relación molar  $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH})/(\text{CN}^-) = 12:1$  es posible conseguir una concentración final de 0.8 ppm de  $\text{CN}^-$ , 2 ppm de Cu, con un tiempo de oxidación de 35 minutos a  $25^\circ\text{C}$ , siendo un mejor tratamiento en comparación a otros métodos de oxidación de soluciones cianuradas.

El sólido recuperado es comercialmente vendible, equivale a un 35% de los gastos de tratamiento.

La recuperación de valores de oro y plata con la solución tratada aumenta un 50% en las columnas de carbón representando el 0.5% a la recuperación.

## REFERENCIAS

1. Kunz, D., Chen, J., Guanglia, P. **1998**, Accumulation of  $\alpha$ -Keto Acids as Essential Components in Cyanide Assimilation by *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764, *Applied and Environmental Microbiology*, 64(11), 4452-4459.
2. Sancho, J., Fernández, B., Alaya, J., Garcia, M., Lavandeira, A. **2011**, Aplicación del permanganato potásico para la eliminación de cianuros de cobre en aguas residuales de una planta de lixiviación en una mina de oro (II): ensayos en planta piloto, *Rev met*, 47 (3), 224-233.
3. Quispe, L., Arteaga, M., Cardenas, E., Lopez, L., Santelices, C., Palenque, E., Cabrera S. **2011**, Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Ti2, *Revista Boliviana de Química*, 28 (2), 113-118
4. Akcil, A., Mudder, T. **2003**, Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: process review, *Biotechnology Letters*, 25(6), 445-50.
5. Chung, B., **2008**, Control de los contaminantes químicos en el Perú, *Rev Peru Med Salud Pública*, 25(4), 413-418.
6. Blas, J. Tesis de Grado, Aislamiento y selección de bacterias degradadoras de cianuro a partir de relaves mineros, procedentes de la sierra del departamento de la libertad. Ciencias Biológicas, Universidad Nacional de Trujillo, **2008**, Trujillo, Perú.
7. Kunz, D., Nagappan, O., Avalos, S. **1992**, Delong G. Utilization of cyanide as nitrogenous substrate by *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764: evidence for multiple pathways of metabolic conversion, *App Environ Microbiol*, 58(6), 2022-2029.
8. Fernandez, R., Kunz, D. **2005**, Bacterial Cyanide Oxygenase Is a Suite of Enzymes Catalyzing the Scavenging and Adventitious Utilization of Cyanide as a Nitrogenous Growth of Substrate, *J Bacteriol*, 187(18), 6396-6402.
9. Babu, G., Vijaya, O., Ross, V., Wolfran, J., Chapatuala, K. **1996**, Cell-free extract(s) of *Pseudomonas putida* catalyzes the conversion of cyanides, cyanatos, thiocyanates, formamide, and cyanide containing mine waters into ammonia, *Appl Microbiol Biotechnol*, 45 (1-2), 273-277.
10. Teixeira, L.A., Arellano, M.T., Marquez, C.O., Yokoyama, L., Araujo, F.V. **2013**, Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite, *Minerals Engineering*, 50-51, 57-63.
11. Teixeira, L.A., Arellano, M.T., Marquez, C.O., Yokoyama, L., Araujo F.V. **2013**, Tratamiento de efluentes conteniendo cianeto por oxígeno singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. XXV Encontro Nacional de Tratamiento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, *Goiânia - GO*, 427-435.
12. Zela, J. **2017**, Optimización en tratamiento de soluciones cianuradas usando el Método Perso, Ponencia realizada en Congreso Internacional de Metalurgia en Internet. Lima, Perú.