



**HAL**  
open science

# EFICACIA DEL PERMANGANATO POTÁSICO EN LA DEGRADACIÓN DE CIANURO Y TIOCIANATO EN AGUAS RESIDUALES MINERAS

Juan José Viña Mediavilla, Begoña Fernández Pérez, Julia Ayala Espina,  
Conchi Maria Concepcion Ovin Ania

► **To cite this version:**

Juan José Viña Mediavilla, Begoña Fernández Pérez, Julia Ayala Espina, Conchi Maria Concepcion Ovin Ania. EFICACIA DEL PERMANGANATO POTÁSICO EN LA DEGRADACIÓN DE CIANURO Y TIOCIANATO EN AGUAS RESIDUALES MINERAS. REVISTA INTERNACIONAL DE CONTAMINACION AMBIENTAL, 2021, 10.20937/RICA.53701 . hal-03433531

**HAL Id: hal-03433531**

**<https://hal.science/hal-03433531>**

Submitted on 18 Nov 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

1 **Eficacia del Permanganato Potásico en la eliminación de cianuro y**  
2 **tiocianato en aguas residuales mineras**

3 [doi.org/10.20937/RICA.53701](https://doi.org/10.20937/RICA.53701)

4 Juan José Viña Mediavilla<sup>1</sup>, Begoña Fernandez Perez<sup>1\*</sup>, Julia Ayala Espina<sup>1</sup>, and  
5 Conchi O. Ania<sup>2,3</sup>

6 <sup>1</sup> Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Minas, Universidad de Oviedo, 33001  
7 Oviedo, Spain.; fernandezbegona@uniovi.es;

8 <sup>2</sup> CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071, Orléans, France;  
9 conchi.ania@cnrs-orleans.fr;

10 <sup>3</sup> Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain;  
11 conchi.ania@cnrs-orleans.fr;

12

13 \* Autor de correspondencia: [fernandezbegona@uniovi.es](mailto:fernandezbegona@uniovi.es)

14

15 **RESUMEN**

16 El objetivo de este trabajo se centra en evaluar la viabilidad de la utilización de  
17 permanganato de potasio como método eficaz de detoxificación de aguas  
18 residuales procedentes del sector de la minería aurífera conteniendo cianuros y  
19 tiocianatos. Para ello se evaluaron las condiciones óptimas (e.g. concentración  
20 de oxidante, tiempo de reacción) para la degradación simultánea de ambas  
21 especies cianuradas, comparando la eficiencia de oxidación con la de aguas  
22 sintéticas. Los resultados indican que el permanganato de potasio es un agente  
23 oxidante eficaz y confiable para la eliminación de cianuro de aguas residuales  
24 de la minería aurífera, si bien la eficiencia de degradación de tiocianatos es  
25 mucho menor. Asimismo, la oxidación parcial de tiocianato da lugar a la  
26 aparición de una concentración residual de cianuros en el agua residual  
27 tratada. Esto hace necesario aplicar un segundo método de oxidación para la  
28 eliminación total de las especies cianuradas.

29 Palabras clave: Cianuros, Tiocianatos, Contaminación ambiental,  
30 Permanganato potásico; aguas ácidas de mina.

31 **ABSTRACT**

32 This work investigated the simultaneous degradation of cyanides and  
33 thiocyanates from an acid mine wastewater using potassium permanganate as  
34 oxidizing agent. Data has confirmed the effectiveness of permanganate  
35 solutions for the oxidation of cyanides (in terms of degradation and economic  
36 viability for scaling-up). However, the chemical oxidation of thiocyanates with  
37 permanganate was less efficient, with overall yields below 50% for the  
38 concentrations assayed in the industrial wastewater. Furthermore, the  
39 degradation of thiocyanides results in the release of cyanide (as intermediate),  
40 thus a residual amount of cyanides remains in the treated wastewater, making  
41 necessary to consider further treatments of the effluent for a full removal of the  
42 cyanide species.

43 Keywords: Cyanides; thiocyanates; potassium permanganate; acid mine  
44 wastewater.

45

## 46 **INTRODUCCIÓN**

47 El cianuro y el tiocianato son dos compuestos tóxicos que se  
48 encuentran frecuentemente en las aguas residuales del procesamiento de  
49 minerales de oro y de la fabricación de coque para la producción de acero  
50 (Vicente, 2003; Logsdon 1999). El tiocianato, que también se forma  
51 biológicamente a partir de la detoxificación del cianuro, es menos tóxico pero  
52 más estable que este último y, por tanto, más difícil de degradar (Gould, 2012).

53 Por otra parte, las reglamentaciones medioambientales en un gran  
54 número de países (incluyendo normativa española) limitan los niveles de  
55 cianuro en agua potable a valores inferiores a 0,07 µg/l (OMS, 2003). No  
56 obstante, no existe legislación directa acerca de la liberación de tiocianato en el  
57 medio ambiente, aunque varias agencias reguladoras han publicado directrices  
58 de vigilancia de concentración de tiocianato en agua (Dash, 2009) basándose  
59 en estudios sobre la toxicidad directa o indirecta de ambos compuestos en los  
60 vertebrados (problemas respiratorios, mortalidad).

61 Los altos precios del oro desde principios de la década de 1980 han  
62 dado como resultado un aumento en su producción, haciendo minas rentables  
63 aquéllas que habían dejado de serlo. El método más común de extracción de  
64 oro de sus minerales en la industria es la lixiviación con cianuro (Ballester,  
65 2003), dado que la recuperación del oro de minerales refractarios que  
66 contienen minerales complejos no es un proceso simple y la cianuración  
67 presenta los mejores resultados, si bien es también un método ambientalmente  
68 peligroso. De acuerdo con la literatura, las concentraciones de cianuros y  
69 tiocianatos en efluentes de concentradores de mineral de oro pueden variar  
70 entre 40-700 mg/l, respectivamente (Logsdon, 2004, Soto, 1995).

71 Se han estudiado diferentes técnicas de degradación para el  
72 tratamiento de corrientes contaminadas con cianuro y tiocianato (Kuyucaka  
73 2013; Botz, 2016). Los tratamientos naturales, biológicos u oxidativos son los  
74 más ampliamente utilizados (Dabrowski, 2002; Budaev, 2014). En el caso de  
75 los tiocianatos, menos estudiados, el tratamiento biológico resulta, en algunos  
76 casos, una solución simple y la opción más económica (Rancaño, 2012;  
77 Medina, 2012) Sin embargo, la aplicación del tratamiento biológico se limita a  
78 bajas concentraciones de tiocianato; por otra parte, estos sistemas de  
79 tratamiento no son estables porque la combinación de ambas especies  
80 presenta una alta capacidad de inhibición de las bacterias necesarias para  
81 degradar los contaminantes (Douglas 2012, Mekuto 2017).

82 La degradación de cianuros ha sido más ampliamente estudiada, y se  
83 ha propuesto un gran número de métodos de eliminación (Botz, 2016). Entre  
84 los procesos destructivos más utilizados destacan los métodos oxidativos; los  
85 procesos Degüssa (mediante la utilización de peróxido de hidrógeno) (Boltz  
86 2002) e INCO (con utilización de  $\text{SO}_2$ ) destacan por ser los métodos  
87 empleados mayoritariamente en las plantas mineras actuales. No obstante  
88 presentan el inconveniente de un alto consumo de reactivos debido a la  
89 reacción con otros compuestos presentes en las aguas. Las plantas mineras se  
90 ven obligadas a tratar el agua contaminada varias veces con el mismo proceso,  
91 o al uso de métodos en tándem para lograr los límites requeridos por las  
92 legislaciones medioambientales vigentes.

93 Los efluentes de desecho de estas minas contienen, además de  
94 cianuros, elevadas concentraciones de tiocianatos que se envían a los  
95 estanques de relaves, para lograr la degradación natural de dichos compuestos

96 cianurados, otros compuestos químicos presentes y metales, con el  
97 consiguiente peligro que entraña en el entorno por posibles fallos en las  
98 instalaciones de contención, dado que el proceso es a muy largo plazo.

99       Es poco probable que las preocupaciones sociales y  
100 medioambientales sobre esta minería que utiliza cianuro para la extracción de  
101 oro de sus menas se disipen en un futuro cercano. La combinación de  
102 imágenes negativas inherentes al uso del cianuro, así como los problemas  
103 medioambientales asociados con este tipo de minería, hace que este proceso  
104 continúe generando críticas, por lo que se hace necesario la búsqueda de un  
105 método que permita la eliminación efectiva de ambos contaminantes.

106       El permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) es un oxidante fuerte ampliamente  
107 utilizado para el tratamiento del agua. Con este fin, se utilizó por primera vez en  
108 1910 para el tratamiento del agua en Londres (Pizzi, 2010) Los estudios  
109 realizados por la Universidad de Florida muestran las propiedades bactericidas  
110 del permanganato de potasio (Marecaux, 2006). Sin embargo, no fue hasta  
111 1970 en el que  $\text{KMnO}_4$  se utilizó por primera vez como agente oxidante  
112 (Medialdea, 2005). En la actualidad,  $\text{KMnO}_4$  se usa comúnmente en la industria  
113 para la seguridad de la salud ambiental.

114       Nuestros estudios previos han demostrado que se comporta como un  
115 agente de desintoxicación efectivo del cianuro (Fernandez 2007; Sancho, 2009)  
116 con excelentes resultados en aguas residuales sintéticas y naturales de la  
117 extracción de oro. Para lograr una reacción de oxidación segura y efectiva debe  
118 llevarse a cabo en condiciones fuertemente alcalinas de pH 12-14 (e.g.,  
119 potencial redox del par  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  en medio básico de 0.82 V). En estas

120 condiciones, el  $\text{KMnO}_4$  puede transformar el cianuro en cianato y otros  
121 derivados con menos toxicidad.

122 El objetivo de este trabajo es evaluar la viabilidad y eficacia de la  
123 utilización de  $\text{KMnO}_4$  para el tratamiento de aguas residuales de proceso de la  
124 industria minera de extracción de oro, con altas concentraciones de cianuro y  
125 tiocianato.

126

## 127 **MATERIALES Y MÉTODOS**

### 128 **Aguas residuales mineras**

129 Se estudiaron cuatro fuentes de agua residual con concentraciones  
130 diferentes, procedentes todas ellas de una instalación minera local. La empresa  
131 emplea el proceso de cianuración CIL (Carbon In Leach) para la disolución del  
132 oro de granulometría muy fina en la mena, de acuerdo con la reacción (1)  
133 (Elsner, 1846):



135

136 De este modo se genera una pulpa residual que se envía a un tanque de  
137 detoxificación con anhídrido sulfuroso líquido, utilizando tecnología INCO (Yarar,  
138 2002; Fernández, 2007) previamente a su envío a la presa de residuos y su  
139 posterior recirculación como Agua de Proceso a la planta de tratamiento.

140 Las aguas utilizadas para este trabajo proceden de cuatro ubicaciones  
141 diferentes de la instalación: Agua del tanque de tratamiento de cianuración  
142 (CIL), Aguas de proceso (AP), procedentes de la planta de tratamiento  
143 metalúrgico de la instalación, Aguas de proceso pretratadas (APT),

144 procedentes de la detoxificación de las aguas del tanque CIL con el proceso  
145 INCO y Aguas de drenaje (AD) de la balsa de contención. Esta selección de  
146 aguas de distintas corrientes ha permitido evaluar la eficacia del método en un  
147 amplio abanico de concentraciones de cianuro, con valores de 312, 40-50,15 y  
148 1.9 ppm de cianuro para las aguas CIL, AP, APT y AD, respectivamente. La  
149 concentración de tiocianatos de las distintas aguas se encuentra en valores  
150 comprendidos entre 300-600 ppm.

151

### 152 **Disoluciones Sintéticas**

153 Con objeto comparativo, se utilizaron disoluciones sintéticas de cianuros  
154 y tiocianatos con concentraciones de 100, 200, 400 y 500 ppm para los  
155 cianuros, y entre 50 y 200 ppm para los tiocianatos. Las disoluciones se  
156 prepararon disolviendo cianuro y tiocianato potásico en agua destilada. El pH  
157 resultante de estas disoluciones fue de 8.

158

### 159 **Procedimiento de oxidación**

160 Los ensayos de oxidación se realizaron en condiciones básicas en todos  
161 los casos, con un pH de 12 obtenido mediante la adición de óxido de calcio.  
162 Tras alcanzar el valor de basicidad requerido, se pusieron en contacto las  
163 disoluciones de permanganato potásico (concentración inicial de 2,5% en peso)  
164 y la disolución sintética o el agua residual mediante agitación durante 20  
165 minutos (Fernández, 2007). Las muestras se filtraron para eliminar los lodos  
166 generados, y posteriormente se analizó la concentración de ambas especies  
167 cianuradas remanente en disolución. Se utilizaron diferentes relaciones

168 másicas  $\text{KMnO}_4:\text{CN}$  (entre 2 y 5) y  $\text{KMnO}_4:\text{SCN}$  (entre 1 y 7). Para el estudio  
169 con aguas sintéticas se trabajó con muestras de 50 ml de disolución. En el  
170 caso de los ensayos con las aguas reales se utilizaron tanques de 4 litros de  
171 capacidad, a los que se les aplicó un procedimiento similar.

172

### 173 **Determinación de concentraciones de cianuros y tiocianato**

174 Se utilizaron varias técnicas analíticas para el control tanto de los  
175 compuestos cianurados (cianuro y tiocianato) como de los compuestos  
176 intermedios generados durante el tratamiento. La concentración de cianuros en  
177 aguas reales se determinó mediante el método del ácido pícrico (Fernández,  
178 2007). Se trata de un método relativamente sencillo y adecuado para un amplio  
179 rango de concentraciones y ampliamente utilizado en las instalaciones mineras  
180 auríferas. Su fundamento es el desarrollo del color de la solución a analizar,  
181 mediante la acción del ácido pícrico en presencia de níquel, y un calentamiento  
182 de la solución “al baño María” durante 30 minutos. La medida de la especie  
183 coloreada generada se llevó a cabo en un espectrofotómetro Brickman fijando  
184 la longitud de onda a 520 nm.

185 Paralelamente se utilizó un método de análisis de inyección en flujo (FIA,  
186 Flow Injection Analysis) para la determinación de cianuros totales en las aguas  
187 sintéticas. La metodología utilizada se recoge en la norma UNE-EN ISO 14403-  
188 1:2012 (Calidad del agua. Determinación del cianuro total y del cianuro libre por  
189 análisis en flujo (FIA y CFA). Parte 1: Método por análisis de inyección en flujo  
190 (FIA)) y consiste en la detección colorimétrica a 610 nm del compuesto  
191 generado por reacción con cloramina T, ácido isonicotínico, y ácido 1,3

192 dietilbarbitúrico (Nagashima 1981). El tiocianato no interfiere en esta  
193 determinación.

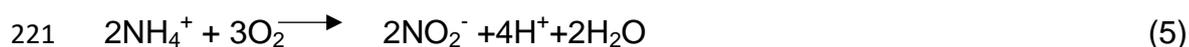
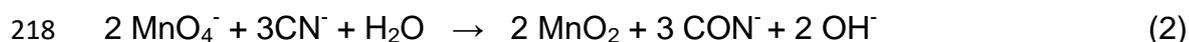
194 Finalmente, para la medida de tiocianato y de los intermedios de  
195 oxidación se utilizó un cromatógrafo iónico de alta resolución modelo 850  
196 Professional IC (Metrohm), provisto de detectores de conductividad y sendas  
197 columnas específicas para determinación de aniones (column Metrosep A Supp  
198 7-250, 4 mm × 250 mm, 5 µm), y cationes (Metrosep C3 250/4.0, 4 mm × 250  
199 mm, 5 µm) siguiendo las pautas establecidas en la norma UNE-EN ISO 10304-  
200 1:2009 (UNE 2009). Las columnas se mantuvieron a una temperatura  
201 constante de 40 °C. Los eluyentes hicieron circular con un flujo constante de  
202 0,5 mL/min de 3.5 mM HNO<sub>3</sub> para la detección de cationes y 3.6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
203 para la detección de aniones. El volumen de inyección para todas las muestras  
204 fue de 20 µL. Todas las muestras fueron filtradas a través de un filtro de nylon  
205 de 0,45 µm antes de su análisis.

206

## 207 **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

208 El permanganato de potasio es un oxidante fuerte ampliamente utilizado  
209 para el tratamiento del agua. Nuestros estudios previos han demostrado que en  
210 condiciones fuertemente alcalinas de pH 12-14, se comporta como un agente  
211 de desintoxicación efectivo de cianuro (Fernandez 2007; Sancho, 2009) con  
212 excelentes resultados en aguas residuales sintéticas y naturales de la  
213 extracción de oro (Ordiales, 2015). De este modo se evita la generación de  
214 compuestos incluso más tóxicos como ocurre con el gas cianógeno (Vella,  
215 1996). En estas condiciones, el KMnO<sub>4</sub> puede transformar el cianuro en cianato

216 y otros derivados con menos toxicidad, de acuerdo con las siguientes  
217 reacciones:



223           Con objeto de validar la eficacia de la utilización del  $\text{KMnO}_4$  como  
224 oxidante para aguas con diferentes concentraciones de cianuros y tiocianatos,  
225 e realizaron ensayos con aguas sintéticas y con aguas procedentes de  
226 diferentes áreas de una instalación minera con concentraciones variables de  
227 cianuro.

228

### 229 **Aguas sintéticas**

230           Inicialmente se realizaron ensayos con aguas sintéticas con distintas  
231 concentraciones de cianuro de potasio en solución, para corroborar las  
232 condiciones óptimas de tratamiento establecidas previamente en la bibliografía  
233 para la aplicación de este método oxidativo. La figura 1 presenta la tasa de  
234 eliminación de cianuros para diferentes relaciones másicas  $\text{KMnO}_4:\text{CN}$  en una  
235 disolución de 200 ppm de concentración inicial. Como se puede apreciar, al  
236 aumentar la cantidad de permanganato aumenta la degradación de cianuros,  
237 alcanzándose valores cercanos al 90% de eliminación para la mayor relación  
238 másica empleada (5:1 de  $\text{KMnO}_4:\text{CN}$ ). El hecho de no obtenerse una

239 degradación completa se debe a que en estas condiciones se trabaja en  
240 defecto de agente oxidante (en todos los casos se produjo un consumo  
241 completo permanganato), por lo que sería necesario aumentar la dosis de  
242 permanganato para obtener un rendimiento del 100 %.

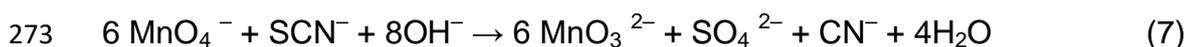
243       En la tabla 1 se recogen los resultados obtenidos para distintos ensayos  
244 utilizando la relación másica de 5:1 de  $\text{KMnO}_4:\text{CN}$  y variando la concentración  
245 de cianuros entre 500 y 100 ppm. Se recogen los porcentajes de degradación  
246 de cianuros así como los intermedios generados durante el proceso oxidativo.  
247 Los resultados muestran que la tasa de degradación aumenta a medida que  
248 desciende la concentración de cianuro en la disolución inicial. Igualmente, la  
249 cuantificación del agente oxidante confirmó un exceso de permanganato  
250 solamente en el caso de la disolución de 100 ppm  $\text{CN}^-$  de concentración inicial,  
251 para la cual se obtuvo un rendimiento del 99%.

252       No se detectaron cianatos en ninguna de las disoluciones medidas en  
253 estas condiciones experimentales, lo que indica que la hidrólisis de este  
254 compuesto para generar iones amonio es muy rápida, tal como ha sido  
255 reportado para otros sistemas de oxidación [Oulego, 2014; xxxxGO, 2014; ].  
256 Asimismo, se detectaron nitritos y nitratos, lo que indica la oxidación posterior  
257 de iones amonio generados en la hidrólisis de cianato, favorecidas por la  
258 presencia de permanganato y de oxígeno en solución.

259       En la figura 2 se presentan los resultados de los ensayos realizados con  
260 aguas sintéticas con 200 ppm de  $\text{KSCN}$  y diferentes relaciones másicas de  
261  $\text{KMnO}_4:\text{SCN}^-$ . Se puede observar que el porcentaje de eliminación de  
262 tiocianatos aumenta con la cantidad de permanganato empleadas; no obstante,

263 el rendimiento final de degradación apenas supera el 30%, incluso para las  
264 relaciones másicas más elevadas.

265 En la tabla 2 se recogen los intermedios generados durante el  
266 tratamiento de las disoluciones sintéticas de tiocianato de concentraciones  
267 iniciales entre 50 y 200 ppm, con una relación másica  $\text{KMnO}_4:\text{SCN}^-$  de 3:1. En  
268 este caso se observa la aparición de concentración de cianuros, cianato,  
269 sulfatos y varias especies oxidadas de nitrógeno (amonio, nitratos y nitritos). La  
270 presencia de cianuros como intermedio de degradación de tiocianatos en  
271 disoluciones sintéticas indica que el mecanismo de oxidación procede a través  
272 de la reacción:



274 seguida de las reacciones anteriormente señaladas para la degradación de  
275 cianuro. Un mecanismo similar ha sido propuesto para la oxidación de  
276 tiocianato a partir de otros oxidantes (ozono, peróxido de hidrógeno).  
277 Asimismo, es interesante destacar que en el caso de la oxidación de tiocianato,  
278 al contrario de lo que se observó para el cianuro, es posible detectar cianato  
279 antes de su hidrólisis (Tabla 1).

280 Finalmente se observan diferencias en el rendimiento molar de  
281 conversión a  $\text{SO}_4^{2-}$  para las distintas disoluciones de tiocianato. Para la  
282 concentración de 200 ppm, este rendimiento molar de conversión a sulfatos es  
283 cercano al valor teórico (ca. 1), lo que indica que el sulfato es el intermedio de  
284 azufre mayoritario. Para menores concentraciones de tiocianato se obtienen  
285 rendimientos molares de conversión a sulfato entre 0.5-0.9, lo que sugiere la  
286 presencia de otras especies de azufre tales como sulfuros o polisulfuros.

## 287 **Aguas residuales mineras**

288 Como se ha mencionado anteriormente, se estudiaron cuatro tipos de  
289 aguas residuales con distintas concentraciones de cianuro en solución,  
290 procedentes de diferentes áreas de la instalación minera. El análisis de los  
291 metales comunes de estas aguas residuales, en partes por millón, arrojó los  
292 siguientes valores medios: Zn: 0,10; Cd: 0,04; Co: 0,20; Na: 600; K: 26; Ca: 65;  
293 Ni: 0,00; Cu: 80. Otros de los elementos, como Sn, Cr o Pb, se detectaron en  
294 concentraciones inferiores a 5 µg/l. Asimismo, la conductividad se encuentra en  
295 valores medios de 1050 µS/cm, los sólidos en suspensión en 49 mg/l y la  
296 demanda química de oxígeno en 333mg/l.

297 Inicialmente se comprobó la eficacia del permanganato para la  
298 eliminación de cianuro en aguas procedentes del Tanque CIL con una  
299 concentración inicial de cianuros de 312 ppm y de tiocianatos de 314 ppm. La  
300 figura 3 presenta la tasa de eliminación en función de la relación másica de  
301 permanganato potásico empleada. Como se puede observar, se ha logrado  
302 alcanzar valores cercanos al 100% para una relación másica KMnO<sub>4</sub>:CN de  
303 3:1. Posteriormente se estudiaron aguas procedentes del Agua de Proceso de  
304 la planta de tratamiento previamente tratada mediante SO<sub>2</sub>, y cuya  
305 concentración residual de cianuros se sitúa en las 15 ppm. Los resultados  
306 obtenidos se muestran en la Figura 4, con rendimientos de degradación  
307 similares a partir de relaciones másicas KMnO<sub>4</sub>:CN superiores a 4, si bien la  
308 degradación no es completa en las condiciones experimentales utilizadas.  
309 Finalmente se realizaron ensayos para el agua de drenaje de la balsa de  
310 contención, con una concentración residual de cianuro de 1.9 ppm. En la  
311 Figura 5 se observa que a pesar de la baja concentración inicial de cianuros, se

312 alcanzan valores de eliminación cercanos al 70%. Este comportamiento se  
313 debe a la oxidación parcial de los tiocianatos de manera simultánea durante la  
314 oxidación, los cuales liberan cianuro en la disolución tal y como se ha  
315 observado en el análisis de las disoluciones sintéticas (Tabla 2). También es  
316 necesario señalar el consumo de permanganato por la materia orgánica en el  
317 agua (balsa de desechos en contacto con bacterias y el medio ambiente) (Soto,  
318 1995).

319 De hecho, la tendencia observada es: agua CIL > agua de Proceso >  
320 agua de drenaje. Es decir, el rendimiento de oxidación de cianuros aumenta a  
321 medida que disminuye la concentración de cianuro en las aguas reales. Esto es  
322 debido a la liberación de cianuros como consecuencia de la degradación  
323 simultánea de tiocianatos. Éste es un proceso menos favorecido, y por tanto  
324 empieza a ser competitivo (y visible en el agua residual tratada) cuando la  
325 concentración de cianuros en el agua de partida es suficientemente baja (e.g.,  
326 agua de drenaje).

327 Finalmente, se analizó en continuo el agua de proceso durante varias  
328 horas recogiendo muestras cada 30 minutos para su posterior tratamiento con  
329 una relación másica  $\text{KMnO}_4:\text{CN}$  de 5 :1,  $\text{pH} = 12$  y 20 minutos de agitación  
330 (Figura 6). Las diferentes alícuotas tomadas del agua de proceso presentaron  
331 concentraciones de cianuros variables entre 33-50 ppm. En todos los casos,  
332 se logran eliminaciones importantes de cianuro, cercanas al 95 %, si bien no se  
333 logra la degradación completa. Nuevamente, este comportamiento se debe a la  
334 degradación simultánea e incompleta de tiocianatos por reacción con el  
335 permanganato, dando lugar a la liberación de cianuros en disolución.

336

## 337 CONCLUSIONES

338 El estudio realizado ha demostrado las propiedades oxidativas del  
339 permanganato de potasio para el tratamiento de aguas residuales conteniendo  
340 cianuros y tiocianatos procedentes del sector de la minería aurífera. Se ha  
341 demostrado la capacidad del permanganato potásico para transformar ambas  
342 especies cianuradas en compuestos menos tóxicos, como cianatos, nitratos,  
343 amonio y nitritos, a partir de aguas sintéticas e industrial. Se ha evaluado la  
344 tasa de eliminación para diversas relaciones másicas permanganato:especie  
345 cianurada entre 1-7. En el caso de la oxidación de cianuros, la reacción es  
346 cuantitativa en presencia de exceso de permanganato, alcanzándose tasas de  
347 degradación cercanas al 100 % y detectándose nitratos como intermedio  
348 mayoritario en disolución.

349

350 Los ensayos realizados con aguas residuales de mina muestran  
351 resultados diversos en función de la concentración inicial de cianuros de las  
352 aguas tratadas. Así, se obtienen mayores tasas de degradación de cianuros  
353 para las aguas residuales con mayor concentración inicial, con valores de  
354 conversión cercanos al 100 % que disminuyen a mitad que lo hace la  
355 concentración de cianuro. La determinación de intermedios y el análisis de la  
356 oxidación de cianuros y tiocianato en disoluciones sintéticas han confirmado  
357 que este comportamiento se debe a la degradación parcial y simultánea del  
358 tiocianato presente en las aguas residuales, que liberan cianuros.

359

360 La oxidación de tiocianato con permanganato potásico es posible, si  
361 bien los datos indican que es una reacción menos favorecida (con una tasa

362 neta de degradación muy inferior a la de cianuro), y que por tanto compite con  
363 la degradación de cianuro únicamente cuando éste se encuentra en bajas  
364 concentraciones. Los datos sugieren que la degradación completa de las  
365 especies cianuradas presentes en estas aguas con elevado contenido en  
366 tiocianato implicaría un consumo de reactivo oxidante muy elevado (e.g.,  
367 relaciones másicas permanganato:especie cianurada superiores a 10), por lo  
368 que se precisaría su empleo en tándem con otros proceso para alcanzar la  
369 depuración total de las aguas residuales.

370

371

## 372 **AGRADECIMIENTOS**

373 Agradecemos al Gobierno español con sus programas MINECO (grant  
374 CTM2014-56770-R) y MINECO (MAT2016-78155-C2-1-R).

375

## 376 **BIBLIOGRAFÍA**

377 Ballester A, Verdeja L.F., Sancho J, (2003) Metalurgia Extractiva. Volumen I.  
378 Fundamentos (Madrid: Síntesis).

379 Boltz M.M., Terry Tl. (2002) Mineral Processing Plant. Design, Practice, and  
380 Control Proceedings, Vol. 2, ed. A.L. Mular, D.N Halbe, and D.J. Barratt  
381 (Littleton, Colorado: SME, Society for Mining, Metallurgy, and  
382 Exploration, Inc.), pp. 1866–1885

383 Boltz M.M., MudderT.I. Akcil A.U. (2016) Cyanide Treatment: Physical,  
384 Chemical, and Biological Processes Gold Ore Processing, pp. 619-645.

385 Bonan, L.A.C. Teixeira, H.M. Kohler, (1994) Extraction and Processing for the  
386 Treatment and Minimization of Wastes, ed. J.P. Hager (Warrendale, PA:  
387 The Minerals, Metals and Materials Society), pp. 357–368.

388 Budaev S.L., Aseev D.G., Khandarkhaeva M.S., Batoeva A.A. (2014) Removal  
389 of Thiocyanates by Persulfates from Gold Mine Wastewater;  
390 Proceedings of the IWA 6th Eastern European Young Water  
391 Professionals Conference «EAST Meets WEST». Istanbul, pp 28-30.

392 Dabrowski B, Zaleska A, Janczarek M, Hupka J, Miller JD; (2002) Photo-  
393 oxidation of dissolved cyanide using TiO<sub>2</sub> catalyst; Journal of  
394 Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 151, pp 201–205

395 Dash R. R., Gaur A., Balomajumder C., (2009) Removal of cyanide from water  
396 and wastewater using granular activated carbon, Journal of Hazardous  
397 Materials. 163 pp 1–11.

398 Elsner L. (1846), Observations on the behavior of pure metals in an aqueous  
399 solution of cyanide (in German) Journal für Praktische Chemie, 37,  
400 pp. 441-446.

401 Fernández B. (2007) Desarrollo de un Nuevo Método para la Eliminación de  
402 Cianuro de Aguas Residuales de Mina. Tesis Doctoral, Universidad de  
403 Oviedo, España. <http://hdl.handle.net/10803/31849>

404 Gould DW, Morgan King, Bidyut R. Mohapatra, Rory A. Cameron, Anoop  
405 Kapoor, David W. Koren, (2012) A critical review on destruction of  
406 thiocyanate in mining effluents; Minerals Engineering 34, pp 38–47.

407 Kuyucaka N., Akcil A; (2013) Cyanide and removal options from effluents in  
408 gold mining and metallurgical processes, Minerals Engineering Volumes  
409 50-51), pp 13-29; <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>.

410 Logsdon M.J., Hagelstein K, Mudder TI; (1999). The Management of Cyanide  
411 in Gold Extraction (Ottawa, ON: International Council on Metals and the  
412 Environment), p. 10.

413 Logsdon MJ, Hagelstein K, Mudder TI.; (2004). El manejo del Cianuro en la  
414 Extracción de Oro. Traducido de la publicación en inglés titulada The  
415 Management of Cyanide in Gold Extraction. Consejo Internacional de  
416 Metales y Medio Ambiente – ICME

417 Marecaux E.N., (2006), Effects of Potassium Permanganate on the Sailfin  
418 Molly, *Poecilia Latippinna*, at Varying Salinity Levels (Gainesville, FL:  
419 University of Florida), pp. 5–8.

420 Medialdea J.M., Arnáiz C., Díaz E, (2005) Permanganato potásico: Un potente  
421 y versátil oxidante, Ingeniería Química, December;  
422 <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/430/11ARTICULODIC.pdf>

423 Medina S., Torres M, Durán Y, Ramírez R., Herrera J., Ramírez P. (2012) The  
424 thiocyanate degradation by fungi isolated from mining environments and  
425 evaluation of degradative capacity; *Revista Peruana De Biología*. 19(1):  
426 pp 081 - 088.

427 Mekuto L, Ntwampe SKO, Utomi CE, Mobo M, Mudumbi JB, Ngongang MM,  
428 Akinpelu EA, (2017) Performance of a continuously stirred tank  
429 bioreactor system connected in series for the biodegradation of  
430 thiocyanate and free cyanide, *Journal of Environmental Chemical*  
431 *Engineering* 5 pp 1936–1945.

432 Nagashima S, Ozawa T, (1981) Spectrophotometric Determination of Cyanide  
433 with Isonicotinic Acid and Barbituric Acid, *International Journal of*  
434 *Environmental Analytical Chemistry*, 10 ,pp 99-106.

435 Oulego P, Collado S, Laca A, Diaz M, (2014) Journal of Hazardous Materials.  
436 280 pp 570–578.

437 OMS, 2003. Organización Mundial de la Salud: Cyanide in drinking-water.  
438 Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS  
439 para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial  
440 de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/5).

441 Ordiales M., Fernández D.; Verdeja L.F., Sancho J. (2015) Potassium  
442 Permanganate as an Alternative for Gold Mining Wastewater Treatment;  
443 The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 67, No. 9,  
444 pp1975 -1985

445 Pizzi N.G., (2010) Principles and Practices of Water Supply Operations. Water  
446 Treatment (Denver, CO: American Water Works Association), p. 161.

447 Rancaño Pérez A. (2012) Degradación biológica de tiocianato; Tecnología del  
448 agua, ISSN 0211 8173, Año nº 32, N° 336, pp. 66-76.

449 Sancho J. P., Fernández B., Ayala J., García M.P., Lavandeira A, (2009). Uses  
450 of the potassium permanganate to eliminate copper cyanide from waste  
451 water resulting from a lixiviation plant in a gold mine (I) Revista de  
452 Metalurgia 45, 415

453 Soto H, Nava F, Leal J, Jara J. (1995) Regeneration of cyanide by ozone  
454 oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings, Minerals Engineering. 8  
455 pp 273–281.

456 UNE-EN ISO 14403-1:2012 Calidad del agua. Determinación del cianuro total  
457 y del cianuro libre por análisis en flujo (FIA y CFA). Parte 1: Método por  
458 análisis de inyección en flujo (FIA).

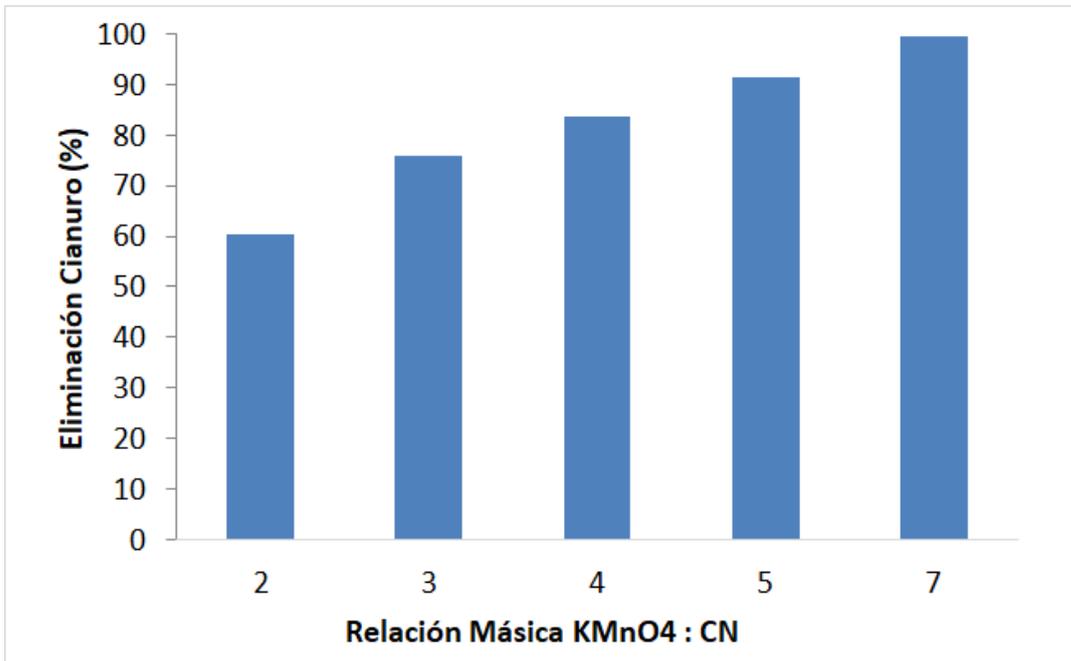
459 Vella P, (1996) Sixth International Symposium Chemical Oxidation (Nashville,  
460 TN: Technomic, Vanderbilt University), pp. 28–30.

461 Vicente J, Diaz M (2003) Thiocyanate Wet Oxidation; Environmental Science &  
462 Technology, 37, pp 1452-1456

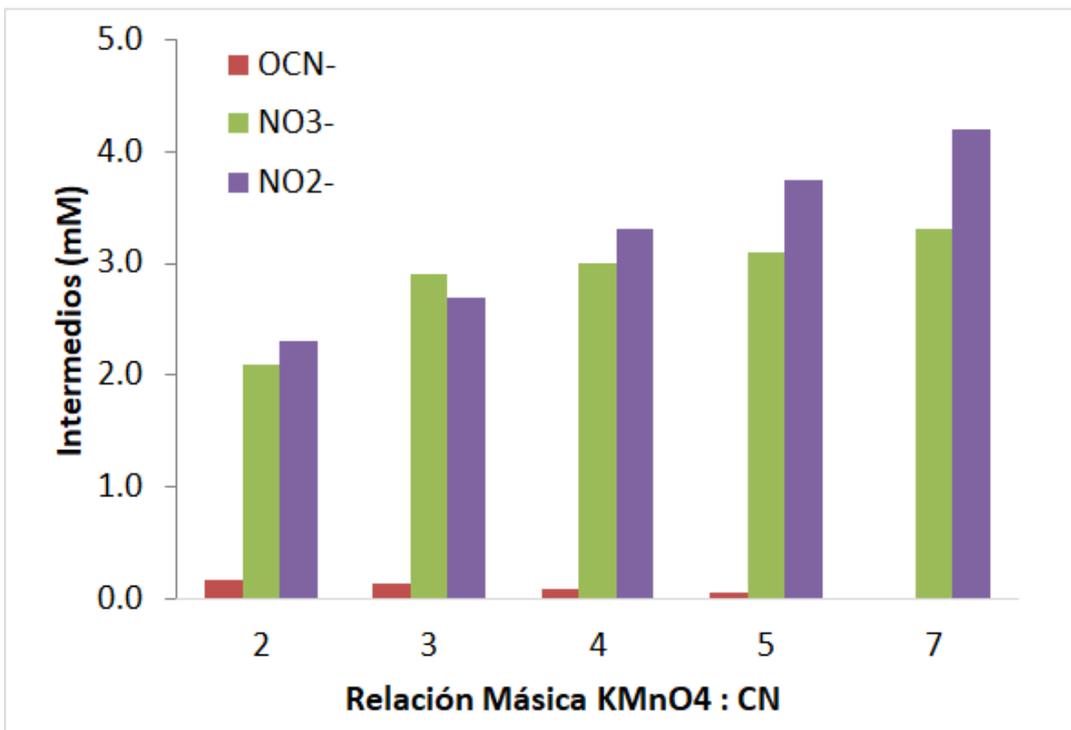
463 Yarar B, (2002) Tailings and Mine Waste: Proceedings of the 9th International  
464 Conference, ed. A.A. Balkema (Lisse: Swets & Zeitlinger Publishers), p.  
465 201.

466

467 **FIGURAS**

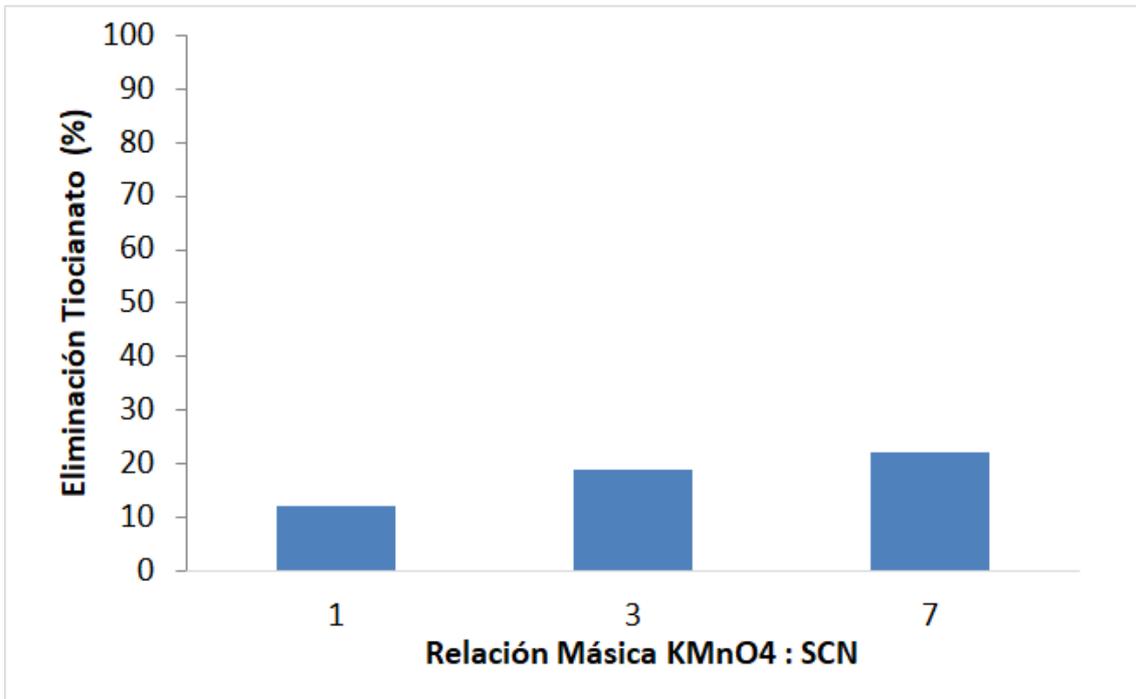


468

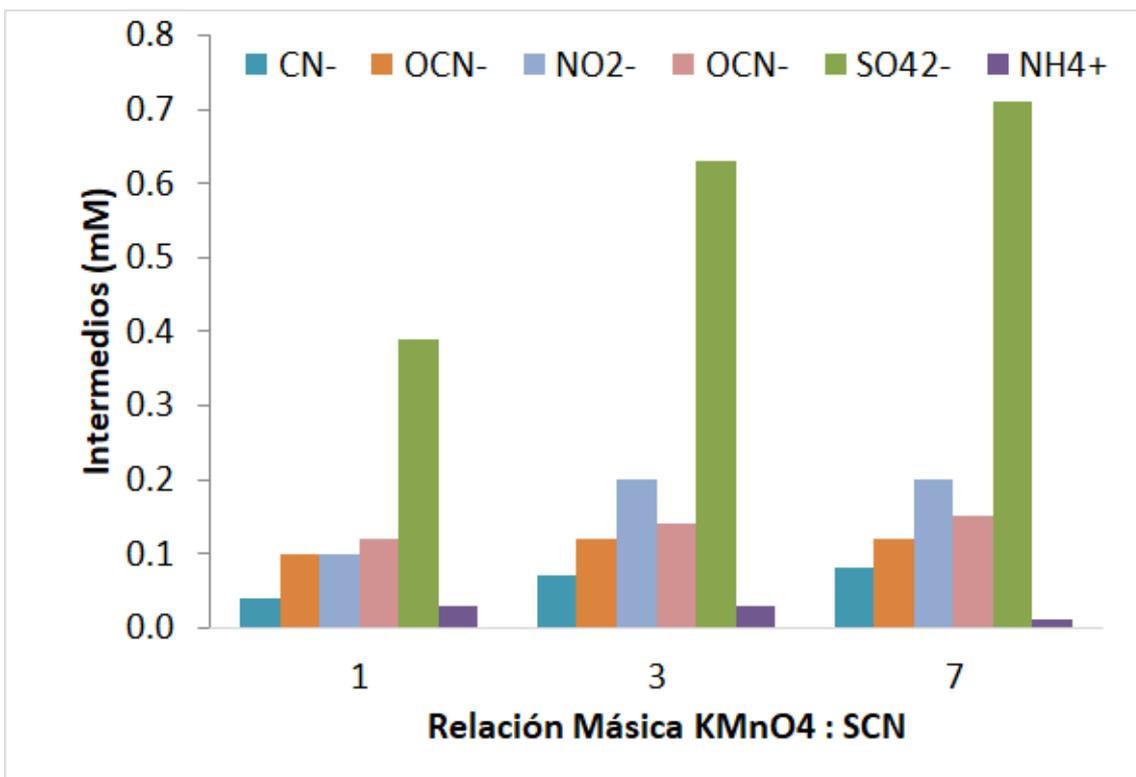


469

470 *Figura 1: Tasa de eliminación de cianuro e intermedios de oxidación a partir de*  
471 *una disolución sintética de 200 ppm de concentración inicial para diferentes*  
472 *relaciones másicas KMnO<sub>4</sub>/CN.*

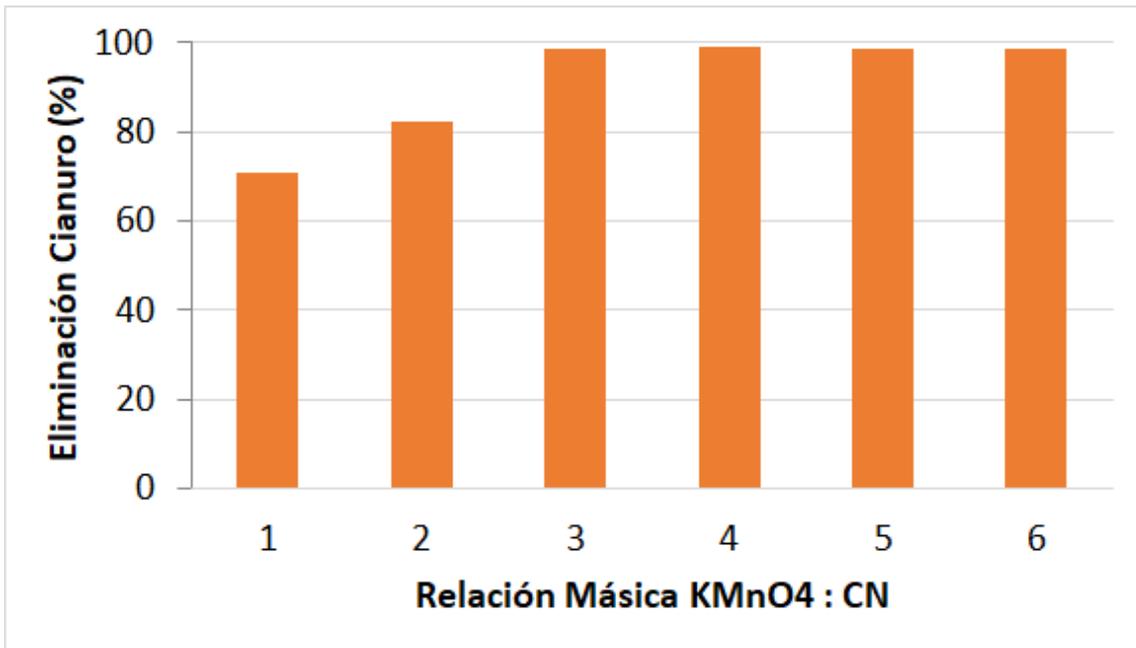


473



474

475 *Figura 2: Tasa de eliminación de tiocianato e intermedios de oxidación a partir*  
 476 *de una disolución sintética de 200 ppm de concentración inicial para diferentes*  
 477 *relaciones másicas KMnO<sub>4</sub>/SCN.*

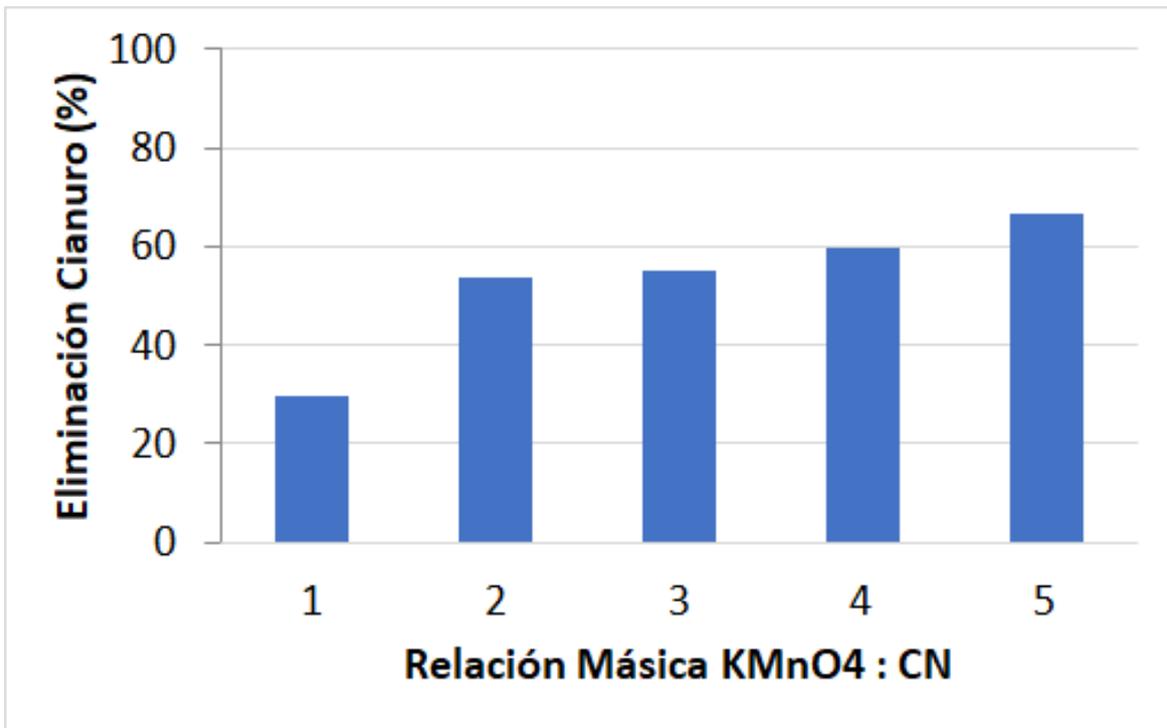


478

479 *Figura 3: Tasa de eliminación de cianuro de agua residual CIL (concentración*  
480 *inicial de cianuro de 312 ppm) en función de la relación másica KMnO<sub>4</sub>/CN.*

481

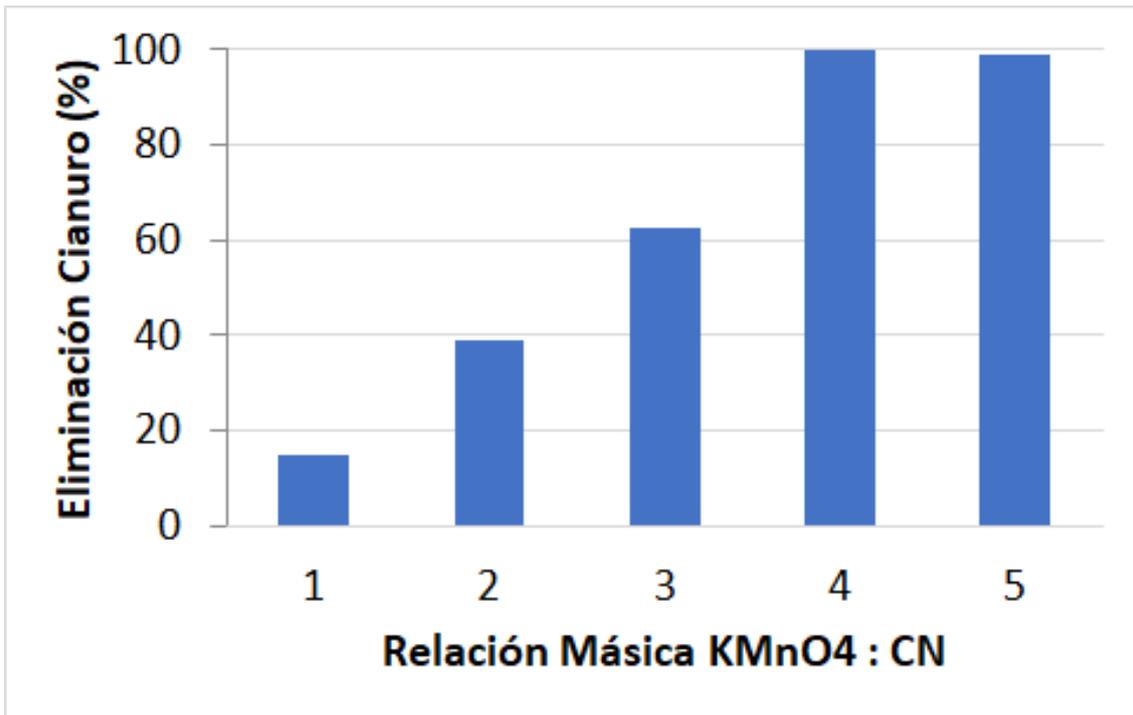
482



483

484 *Figura 4: Tasa de eliminación de cianuro de agua de proceso pretratada con*  
485 *SO<sub>2</sub> (concentración inicial de cianuro de 15 ppm) en función de la relación*  
486 *másica KMnO<sub>4</sub>/CN.*

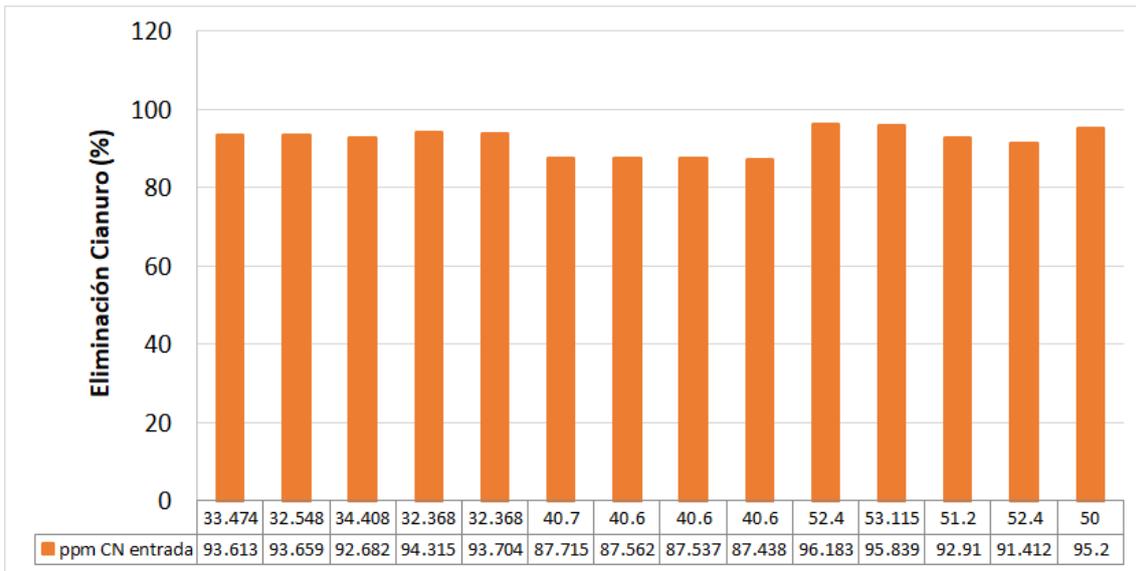
487



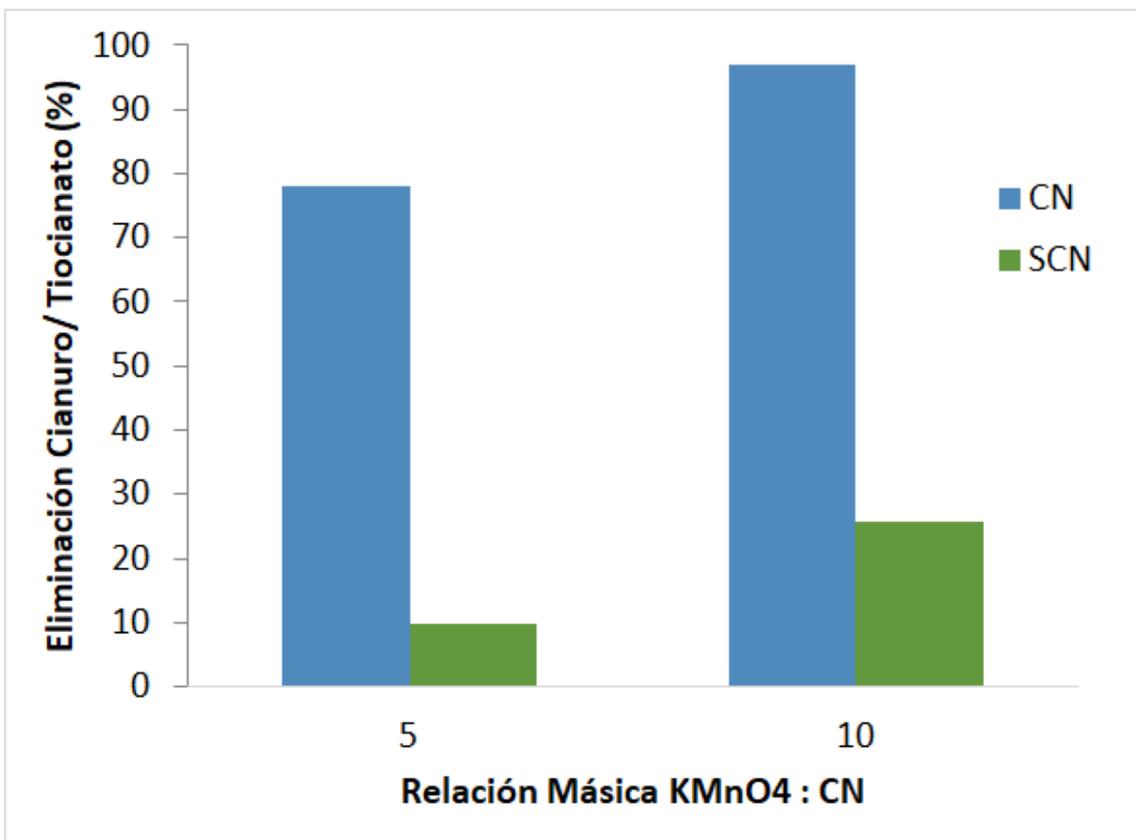
488

489 *Figura 5: Tasa de eliminación de cianuro de agua de drenaje (concentración*  
490 *inicial de cianuro de 1.9 ppm) en función de la relación másica KMnO<sub>4</sub>/CN.*

491



492



493

494 Figura 6: (A) Tasa de eliminación de cianuro en agua de proceso en continuo  
 495 para una relación másica KMnO4/CN de 5:1; pH= 12 y 20 minutos de agitación.

496 (B) Tasa de eliminación de cianuro y tiocianato en agua de proceso en continuo  
 497 (concentración inicial de 35 ppm de cianuro y 400 ppm de tiocianato).

498

499 **TABLAS**

500 *Tabla 1. Tasa de eliminación de cianuro y concentración de especies*  
 501 *intermedias detectadas para disoluciones sintéticas de cianuro concentración*  
 502 *variable y una relación másica KMnO<sub>4</sub>/CN de 5:1; pH= 12 y 20 minutos de*  
 503 *agitación.*

504

KCN inicial, ppm	KCN inicial, mM	CN degradado [%]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , mM	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mM	Relacion Molar Intermedios/CN
500	19.2	77	9.2	5.4	0.99
400	15.4	86	8.5	4.3	0.96
200	7.7	91	3.8	3.1	0.98
100	3.9	99	2.4	1.4	0.99

505

506 *Tabla 2. Tasa de eliminación de tiocianato y concentración de especies*  
 507 *intermedias detectadas para disoluciones sintéticas de tiocianato concentración*  
 508 *variable y una relación másica KMnO<sub>4</sub>/SCN de 3:1; pH= 12 y 20 minutos de*  
 509 *agitación.*

	200 ppm	100 ppm	50 ppm
<b>KSCN inicial, mM</b>	3.45	1.72	0.86
<b>SCN degradado [%]</b>	19	15	14
<b>CN<sup>-</sup>, mM</b>	0.07	0.1	0.03
<b>OCN<sup>-</sup>, mM</b>	0.12	0.09	0.02
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, mM</b>	0.20	0.03	0.03
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mM</b>	0.14	0	0
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, mM</b>	0.63	0.15	0.23
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mM</b>	0.03	0	0
<b>Relacion Molar SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SCN</b>	0.96	0.58	0.89
<b>Relacion Molar N-intermedios/SCN</b>	0.85	0.85	0.68

510