

**TRATAMIENTO POR ELECTROCOAGULACIÓN DE AGUAS DE
CIANURACIÓN GENERADAS EN EL BENEFICIO DEL ORO EN UNA ZONA
MINERA DEL SUR DE BOLÍVAR, COLOMBIA**



ELVIA VALERIA DURANTE YANEZ

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

MONTERÍA, CÓRDOBA

2016

**TRATAMIENTO POR ELECTROCOAGULACIÓN DE AGUAS DE
CIANURACIÓN GENERADAS EN EL BENEFICIO DEL ORO EN UNA ZONA
MINERA DEL SUR DE BOLÍVAR, COLOMBIA**

ELVIA VALERIA DURANTE YANEZ

**Trabajo de grado presentado, en la modalidad de Trabajo de investigación y/o
extensión, como parte de los requisitos para optar al Título de Ingeniera Ambiental**

Director

JOSÉ LUIS MARRUGO NEGRETE, Ph.D

Codirector

JOSÉ JOAQUÍN PINEDO HERNÁNDEZ, M.Sc

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

MONTERÍA, CÓRDOBA

2016



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN AGUAS QUÍMICA
APLICADA Y AMBIENTAL
LABORATORIO DE TOXICOLOGÍA Y GESTIÓN
AMBIENTAL

Rumbo a la
**ACREDITACIÓN
INSTITUCIONAL**

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

TRABAJOS DE GRADO - Restricciones de Uso

**DERECHOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL – PROHIBICIÓN DE
REPRODUCCIÓN**

Todo el material contenido en este documento está protegido por la Constitución Política de Colombia, y las Leyes sobre propiedad intelectual concerniente a Derechos de Autor existentes en Colombia.

El uso de imágenes (figuras, mapas, fotografías, entre otras), tablas y demás elementos contenidos en este documento, que sea objeto de protección de la propiedad intelectual será únicamente para usos educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo, mencionando el autor o los autores. Cualquier uso distinto como el lucro o beneficio, reproducción, edición o modificación, entre otros aspectos, incurrirá en violación a la ley y estará sujeto a las sanciones que se establezcan con el fin de proteger los derechos del titular de la propiedad intelectual.



Comprometida con el desarrollo regional

Carrera 6ª. No. 76-103 Montería Córdoba NIT. 891080031-3 www.unicordoba.edu.co 1964-2014

Telefax: 7860577 ext. 261 - e-mail: dptoquimica@unicordoba.edu.co

**La responsabilidad ética, legal y científica de las ideas, conceptos y resultados del
proyecto, serán responsabilidad de los autores.**

Artículo 61, acuerdo N° 093 del 26 de noviembre de 2002 del consejo superior.

Nota de aceptación

Firma del jurado

Firma del jurado

A Dios que me dio la vida, sabiduría, entendimiento y fortaleza,

A mis padres y hermano por su apoyo incondicional,

A mi tía Rosalba por sus atenciones,

Y a mis primas Marisol y María Inés por sus consejos,

Les dedico todo mi esfuerzo y trabajo puesto en esta tesis.

Agradecimientos especial a:

A mi director José Luis Marrugo Negrete por la confianza y apoyo brindado en esta investigación.

A mi codirector José Joaquín Pinedo Hernández por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la investigación.

A mi amigo Mauricio Rosso y a mis amigas Laura Pérez y Luz Karime Díaz por los consejos y la motivación brindada en el desarrollo de esta investigación.

Agradecimientos:

Al Grupo de aguas Química Aplicada y Ambiental por su amabilidad, colaboración y por brindarme una estancia agradable en el Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental, en especial a Joel Alean.

Al M.Sc. Iván Urango y M.Sc. Saudith Burgos por las ideas aportadas y su colaboración en los momentos en los que requerí de su ayuda en esta investigación.

A todos los profesores que me han brindado conocimiento en el transcurso de mi carrera, en especial, a los ingenieros, Gabriel Campo, Alfonso Acevedo e Iván Buelvas.

A mis amigos Los Ponys por hacer de mi vida universitaria divertida y alegre.

ACRÓNIMOS

EC: Electrocoagulación o Proceso de electrocoagulación.

RSM: Metodología de superficie de respuesta.

CN: Cianuro.

NaOH: Hidróxido de sodio.

CaCO₃: Carbonato de calcio.

NaCl: Cloruro de sodio.

CaCl₂: Cloruro de calcio.

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno.

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

COT: Carbono Orgánico Total.

SO₂: Dióxido de azufre.

CO₂: Dióxido de carbono.

NH₃: Amoníaco.

NO₃: Nitrato.

N₂: Nitrógeno molecular o Dinitrógeno.

Luz UV: Luz ultravioleta.

AVR: Proceso de Acidificación-Volatilización – Recuperación.

SART: Proceso de Sulfidización, acidificación, reciclaje y espesamiento.

Fe: Hierro.

Al: Aluminio.

TRH: Tiempo de retención hidráulico.

HCl: Ácido Clorhídrico.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	15
ABSTRACT	16
INTRODUCCIÓN	17
1 REVISIÓN DE LITERATURA.....	19
1.1 MARCO TEÓRICO	19
1.2 MARCO CONCEPTUAL.....	25
1.2.1 <i>Cianuración de oro</i>	25
1.2.2 <i>Electrocoagulación</i>	27
1.2.3 <i>Reacciones involucradas en el proceso de electrocoagulación</i>	29
1.2.3 <i>Factores influyentes en la electrocoagulación</i>	31
1.2.4 <i>Ventajas de la electrocoagulación</i>	32
1.2.5 <i>Desventajas de la electrocoagulación</i>	33
1.3 MARCO LEGAL	34
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
2.1 ÁREA DE ESTUDIO	37
2.2 RECOLECCIÓN DE MUESTRA.....	39
2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA MUESTRA	39
2.4 CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN	40
2.5 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	43

2.6	TRATAMIENTO DE RESULTADOS	44
2.7	CARACTERIZACIÓN DE LODOS	45
2.8	COSTOS DE OPERACIÓN.....	45
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA MUESTRA.....	47
3.2	IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA ELECTROCOAGULACIÓN	50
3.2.1	<i>Efecto del arreglo de electrodos</i>	<i>50</i>
3.2.2	<i>Efecto de la distancia entre electrodos, tiempo de retención hidráulico y pH en la remoción de CN⁻</i>	<i>51</i>
3.2.3	<i>Optimización de las condiciones del tratamiento para la remoción de cianuro</i>	<i>54</i>
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS	60
3.4	COMPARACIÓN CON ALGUNAS TECNOLOGIAS DE TRATAMIENTO ..	61
3.5	COSTOS DE OPERACIÓN.....	66
4	CONCLUSIONES.....	67
5	RECOMENDACIONES.....	68
6	BIBLIOGRAFÍA.....	69
	ANEXOS	78

LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Costos de operación	79
Anexo B. Registro Fotográfico	82

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Métodos disponibles para la remoción o destrucción de cianuro y los mecanismos de los procesos involucrados.....	21
Tabla 2. Valores máximos permisibles para los parámetros fisicoquímicos- extracción de oro y otros metales preciosos	35
Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos con su respectiva referencia del método de medición.....	39
Tabla 4. Factores y niveles del diseño experimental.....	43
Tabla 5. Matriz del diseño experimental Box-Behnken.....	44
Tabla 6. Caracterización fisicoquímica de la muestra del proceso de neutralización a pulpa de cianuración	49
Tabla 7. Matriz de diseño experimental Box-Behnken-Resultados experimentales.....	54
Tabla 8. Coeficientes de regresión estimados para la remoción de CN^-	55
Tabla 9. Condiciones óptimas de operación para la remoción de CN^-	56
Tabla 10. Análisis de varianza para la remoción de CN^-	57
Tabla 11. Algunos tratamientos implementados para la remoción de cianuro en aguas residuales.....	63

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático del proceso EC.....	28
Figura 2. Ubicación geográfica de una zona minera aurífera del sur de Bolívar.....	38
Figura 3. Sistema de Electrocoagulación en flujo continuo.....	42
Figura 4. Superficie de respuesta de la remoción de CN^-	56

LISTADO DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1. a) Remoción CN^- en función de la distancia entre electrodos; b) Remoción CN^- en función del TRH; C) Remoción CN^- en función del pH.....	53
Gráfico 2. Diagrama de Pareto para la remoción de CN^-	58
Gráfico 3. Probabilidad normal para remoción de CN^-	59
Gráfico 4. Residuos contra predichos de la remoción de CN^-	59

RESUMEN

El proceso de electrocoagulación en modo de flujo continuo fue evaluado para la remoción de cianuro presente en aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración provenientes de una zona de minera aurífera. Se aplicó la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) para evaluar los efectos simples y combinados de tres (3) variables independientes (distancia entre electrodos, TRH y pH) en la eficiencia de remoción de cianuro y la optimización de las condiciones de operación. La máxima remoción de cianuro predicha (79.5%) por el modelo fue encontrada para distancia entre electrodos de 2.7 cm, TRH de 300.6 s y pH 10.99. La validación del modelo se llevó a cabo bajo las condiciones: 2.7 cm, 300 s y pH 11, que se acercan a la máxima eficiencia con un porcentaje de remoción de 74.9%.

Palabras claves: Electrocoagulación; Cianuro; Metodología de Superficie de Respuesta (RSM).

ABSTRACT

The electrocoagulation process in continuous flow mode was evaluated for removal of cyanide present in wastewater generated in the neutralization process to pulp cyanidation from a gold mining area. The Response Surface Methodology was applied to evaluate the simple effects and combined of three (3) independent variables (distance between electrodes, HRT and pH) in the cyanide removal efficiency and optimization of operating conditions. The predicted maximum removal of cyanide (79.5%) by the model was found to distance between electrodes of 2.7 cm, HRT 300.6 s and pH 10.99. Model validation was carried out under the conditions: 2.7 cm, 300 s and pH 11, which are close to the maximum efficiency with a removal percentage of 74.9%.

Keywords: Electrocoagulation; Cyanide; Response Surface Methodology (RSM).

INTRODUCCIÓN

El cianuro es un importante químico utilizado ampliamente en las industrias, especialmente en la industria de la galvanoplastia y la industria minera (Li-Chun *et al.* 2012). Este es un compuesto de nitrógeno altamente tóxico para casi todos los organismos vivos porque es un potente inhibidor de la respiración, debido a su extrema toxicidad hacia la citocromo oxidasa y por la fuerte unión hacia la oxidasa terminal (Solomonson 1981; citado por Khamar *et al.* 2015; Dash *et al.* 2009).

En Colombia, la minería aurífera, realiza diferentes procesos para obtener el metal de interés, entre estos se encuentra la cianuración (UPME 2007). En el cual se generan grandes volúmenes de aguas residuales cargadas con cianuro que generalmente son vertidas sin ningún tratamiento previo a cuerpos de agua cercanos (Viloria 2009). El vertimiento de estas aguas a fuentes hídricas ocasiona cambios en la dinámica y calidad fisicoquímica del recurso (Defensoría del Pueblo de Colombia 2010). Además, puede afectar eventualmente tanto la supervivencia de los ecosistemas acuáticos como la salud y vida de la población local que utilice la fuente primaria para sus necesidades básicas (Senturk 2013).

Existen diferentes tratamientos químicos, físicos y/o biológicos que han sido aplicados a las aguas residuales cargadas con cianuro, con el objetivo de prevenir que se viertan con concentraciones superiores a 1 ppm al ambiente y de esta manera contribuir a la protección de los ecosistemas (Khamar *et al.* 2015). Sin embargo, son relativamente costosos, requieren equipos y mantenimiento especial, reactivos peligrosos (como el cloro) y producen otros compuestos químicos tóxicos y biológicamente persistentes (Patil y Paknikar 2000).

En los últimos años, el interés por la electrocoagulación ha crecido sustancialmente debido a los diversos beneficios que incluyen la compatibilidad medioambiental, la versatilidad, la eficiencia energética, la seguridad, la selectividad, la susceptibilidad a la automatización y la rentabilidad (Ozyonar y Karagozoglu 2015). De esta manera, este proceso electroquímico tiene la capacidad de reducir en gran magnitud las desventajas de las técnicas de tratamientos clásicos para obtener un tratamiento sostenible y económico de aguas residuales industriales (Kobyas y Demirbas 2015).

El presente estudio evaluó la técnica electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración provenientes de una zona minera del Sur de Bolívar, Colombia.

1 REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 MARCO TEÓRICO

En el sector aurífero de Colombia, según las autoridades mineras, el mayor porcentaje de la producción nacional proviene de la pequeña y mediana minería, que extraen el metal de manera tradicional y artesanal. Sin embargo, se evidencia la magnitud del efecto ambiental que se está generando en este sector de la producción porque carece de adecuada planeación, estructura y legalización para controlar o contrarrestar los efectos nocivos que puede tener sobre el medio ambiente (Defensoría del Pueblo de Colombia 2010).

En la mayoría de las regiones auríferas del mundo, el mercurio y el cianuro se han utilizado en la recuperación primaria y secundaria del oro y sus metales asociados, y por lo general las inversiones son menores en relación con equipos de alguna tecnología tales como plantas gravimétricas, de precipitación o concentración, además en muchos casos no tienen en cuenta las condiciones de seguridad mínimas para su uso y aplicación (Peña 2003).

En el beneficio del oro se generan aguas residuales que están principalmente cargadas por cianuro, fosfato, carbonatos, sulfuros, sulfatos, arsénico y sus complejos, nitrógeno y sus compuestos y metales pesados tales como mercurio, zinc, cromo, hierro y manganeso (Acheampong *et al.* 2013). Estas sustancias tóxicas pueden ser transportados hacía fuentes hídricas que pueden afectar a la larga la vida de las personas locales (Abu Bkar *et al.* 2013).

En estudios que han sido realizados por el Ministerio del Medio Ambiente en las regiones auríferas de Colombia, demostraron impresionantes concentraciones de mercurio, cianuro, vanadio, cromo, litio y otros metales pesados en peces, cabello humano de pescadores y pobladores, y raíces de plantas en algunas cuencas, donde la problemática ambiental, debida principalmente a la actividad minera en expansión, es alarmante (Peña 2003).

Existen varias tecnologías de remediación que pueden ser utilizadas para tratar aguas con carga contaminante, por ejemplo, a través de intercambio iónico, ósmosis inversa, precipitación, adsorción y electrocoagulación (Abu Bkar *et al.* 2013).

Sin embargo, con relación a tratamientos para aguas cargadas con cianuro comúnmente incluyen métodos de degradación natural en estanques de relaves y los procesos de degradación química y biológica. Los procesos químicos pueden consistir en la oxidación alcalina de cloruro (cloración alcalina), la oxidación de peróxido de hidrógeno, oxidación de Inco SO₂ / Aire, Hemlo / Golden Giant (cobre y sulfato de hierro) la precipitación y la acidificación, volatilización-Recuperación (AVR). Los métodos de remoción o destrucción de cianuro se resumen en la Tabla 1. Las técnicas

degradación natural, Inco SO₂ / aire y peróxido de hidrógeno son conocidos por ser métodos "utilizados", mientras que otros métodos encuentran aplicación limitada (Kuyucak y Akcil 2013).

Tabla 1. Métodos disponibles para la remoción o destrucción de cianuro y los mecanismos de los procesos involucrados.

Remoción de cianuro/ método de destrucción	Mecanismo de proceso
Atenuación natural/Degradación (Recolección y sostenimiento en estanques)	➤ Volatilización
	➤ Biodegradación
	➤ Oxidación (por UV, los microorganismos)
Adición química bajo condiciones controladas	
➤ Procesos de oxidación	
SO ₂ -Aire Oxidación	➤ Oxidación
Cloración Alcalina	➤ Conversión a cianato
- Gas de cloro	➤ Hidrólisis
- Hipocloritos	
- Electrolítico (<i>in situ</i>) generación	
Ozonización	➤ OxidaciónComplejación
Luz del sol (UV) w/o catalizador	➤ Hidrólisis
Oxidación de peróxido de hidrógeno	➤ Precipitación
➤ Procesos de Sulfuro de hierro	
➤ Tratamiento térmico a alta presión	
➤ Precipitación de Fe/Cu	
Oxidación biológica	
➤ En reactores y condiciones controladas (por ejemplo, Home steak RBC process)	➤ Degradación (CO ₂ y NH ₃)
➤ Sistemas pasivos (humedales e in-pit)	➤ Oxidación a NO ₃ , y luego a reducción a N ₂)

Remoción de cianuro/ método de destrucción	Mecanismo de proceso
	➤ Complejación, adsorción/Absorción, precipitación, etc.
Conversión a formas menos tóxicas	➤ Complejación
Conversión a Tiocianuro	
Conversión a Ferrocianuro	
Recuperación de cianuro por SART, AVR, Cyanisorb	➤ Acidificación
	➤ Volatilización y condensación
	➤ Re-neutralización
Procesos de absorción	➤ Complejación
Intercambio de iones (También conduce a la recuperación de CN)	
Carbón activado	
Ion de flotación	
Procesos electrolíticos	➤ Descomposición
Regeneración de cianuro	
Destrucción de cianuro	

Tomada de: Kuyucak y Akcil 2013

Teniendo en cuenta, las alternativas de tratamiento de aguas residuales, la electrocoagulación tiene una larga historia como tecnología de tratamiento de aguas y la literatura indica que la primera patente fue concedida en 1906 en Estados Unidos, indicando que esta tecnología tiene más de 100 años de haber sido descubierta (Arango 2005). Según los estudios realizados su aplicación es satisfactoria para tratar agua potable y aguas residuales urbanas, de la industria alimenticia, cervecera y textil, también es utilizada en aguas con contenidos de arsénico, surfactantes, metales pesado, aceites, tintes textiles, desechos poliméricos, partículas suspendidas, suspensiones

acuosas de partículas ultrafinas, nitrato, residuos fenólicos, fósforo , flúor, entre otros (Aristizábal y Bermúdez 2007).

Entre los estudios del proceso de electrocoagulación para la remoción de cianuro, se encuentra el realizado en Irán por Moussavi *et al.* (2011), que estudiaron el proceso EC para la remoción de cianuro de aguas residuales en batch y modo de flujo continuo; obteniendo una remoción de cianuro desde un 43% a 91,8% después de 20 min de reacción en ausencia de aireación y en condiciones similares, la aireación mejoró la eficiencia de remoción del 45% al 98%. En la operación en modo continuo con diferentes tiempos de retención hidráulico (TRH) les condujo a un aumento de la remoción de cianuro de 57% a un TRH de 15 min para completar la remoción a una TRH de 140 min. En China, Yunxiao y Changhang (2011) desarrollaron una celda electrolítica a escala de laboratorio utilizado Ti / RuO₂-Pt como ánodo y un cátodo de Ti, para tratar la alta concentración cianuro contenida aguas residuales, con la que obtuvieron en la condición óptima de operación una eficiencia de remoción del 99.2%. En Taiwán, Li-Chun *et al.* (2012) estudiaron el tratamiento electroquímico para la destrucción de cianuro en un reactor de flujo continuo en presencia de iones cloruro, donde obtuvieron remociones desde 16.8% a 95.9% para diferentes condiciones de operación. En Turquía, Senturk (2013), investigó el tratamiento de agua de enjuague de electrodeposición de zinc y cianuro mediante el proceso de electrocoagulación, obteniendo las eficiencias más altas de remoción con el 85% y el 99% para electrodo de Fe como ánodo y el 33% para el electrodo de Al, para cianuro y zinc, respectivamente.

La electrocoagulación ha sido objeto de estudio en diferentes partes del mundo para la remoción de metales pesados; en Colombia, Morales y Acosta (2010) implementaron y evaluaron un sistema piloto de electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales de origen galvánico con contenido de metales, en los ensayos realizados obtuvieron porcentajes mayor al 47% para la remoción de metales pesados como Cr^{+6} , Pb y Zn de tales aguas. En Turquía, Akbal y Camcı (2011), estudiaron la remoción de cobre (Cu), cromo (Cr) y níquel (Ni) de las aguas residuales de recubrimiento metálico por electrocoagulación con electrodos de hierro y aluminio con configuraciones monopolares, obteniendo los resultados indicaron que electrocoagulación con un par de electrodos Fe-Al fue capaz de alcanzar remociones del 100% de Cu, 100% de Cr y 100% de Ni. En Colombia, el estudio realizado por García *et al.* (2014), demostró la aplicabilidad de la electrocoagulación al tratamiento de agua contaminada por mercurio, donde más del 99% del contaminante fue eliminado mediante el uso de hierro y aluminio como electrodos. En Grecia, Gatsios *et al.* (2015), evaluaron la eficiencia de la electrocoagulación (EC) en la eliminación de metales tóxicos de un agua residual industrial real. Los metales tóxicos de interés en esa investigación fueron el manganeso (Mn), cobre (Cu) y zinc (Zn). Después de 90 minutos de tratamiento utilizando electrodos de hierro, los porcentajes máximos de remoción obtenidos fueron de 89% para Mn, 100% para Cu y 100% de Zn, a un consumo de energía de 2.55 kWh m^{-3} . En Tunisia, Khaled *et al.* (2015), investigaron el efecto de todos los parámetros de diseño del reactor de EC para la remoción de cadmio (Cd) de aguas residuales industriales, demostrando la eficiencia del tratamiento al remover el 100% del cadmio presente en las aguas en 5 minutos. En Serbia, Prica *et al.* (2015), investigaron la remoción de los

metales Cu, Zn y Ni de aguas residuales mediante tratamiento Electrocoagulación/Flotación, obteniendo con éxito remociones mayores al 80%.

Cabe resaltar la implementación de energías alternativas para la operación del proceso de EC, como en México, García et al. (2015), evaluaron la EC utilizando como suministro de energía paneles solares, para la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), el color y la turbidez de las aguas residuales industriales de un parque industrial. Obteniendo como resultado la reducción de DQO del 80% a pH 2 y 89% a pH 4, y una eficiencia de eliminación de 97% y 91% de color y turbidez, respectivamente; Sin embargo, la reducción de COT alcanzada fue de sólo 48%.

Actualmente, las aplicaciones y las investigaciones reportadas sobre la electrocoagulación se centran en uno o varios contaminantes específicos y todos los estudios anteriormente mencionados prueban la viabilidad de la electrocoagulación, debido a su efectividad para remover un amplio rango de contaminantes, su bajo costo comparado con otras tecnologías y su simplicidad de diseño y operación (Aristizábal y Bermúdez 2007).

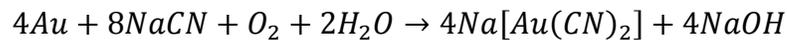
1.2 MARCO CONCEPTUAL

1.2.1 Cianuración de oro

El proceso de cianuración consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro (Nava- Alonso *et al.* 2007). Este es uno de los métodos actualmente más implementado para la extracción de oro,

debido a su simplicidad, bajo costo y eficacia (Adams y Lloyd 2008, Hilson y Monhemius 2006; citado por Yun Zheng et al. 2015; Navarro *et al.* 2005, citado por Nava-Alonso *et al.* 2007).

En la cianuración de oro se forman complejos de oro con los aniones de cianuro para producir derivados solubles, por ejemplo, $[Au(CN)_2]^-$ bajo fuertes condiciones alcalinas, típicamente $pH > 10$, para mantener la forma iónica de cianuro y prevenir la volatilización al ácido cianhídrico peligrosos (HCN) (Kuyucak y Akcil 2013). La cianuración de este metal se realiza en dos etapas de reacción y la reacción global es conocida como la ecuación de Elsner:



El " licor cargado " que contiene estos iones se separa de los sólidos, que se desechan a un estanque de relaves, habiéndose retirado el oro recuperable (Kuyucak y Akcil 2013). Después de ser extraído el oro, las soluciones de aguas residuales del proceso de cianuración pueden contener tres tipos principales de compuestos de cianuro: cianuro libre, cianuro débilmente complejado y cianuro fuertemente complejado (WHO ECEH, 2000).

El proceso de cianuración genera grandes cantidades de aguas residuales que contienen cianuro, lo cuales son vertidos en estanques de relaves o entornos cercanos (Khamar *et al.* 2015), debido a la peligros potenciales asociados con cianuro, la descarga de éstos efluentes en el ambiente sin tratamiento está prohibido en muchos países, y los organismos de protección ambiental han establecido límites permisibles para el

vertimiento de efluentes contaminados con cianuro (Dash y Gaur 2009, citado por Yun Zheng *et al* 2015).

1.2.2 Electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso que consiste en introducir corriente eléctrica en el agua residual por medio de placas metálicas paralelas de diferentes materiales, dentro de los más implementados se encuentran el hierro y el aluminio (Arango 2005). Esta técnica es una alternativa de tratamiento que desestabiliza los contaminantes suspendidos, emulsionados o disueltos presentes en agua, con el fin de removerlos (García *et al.* 2015).

El proceso de electrocoagulación es sencillo y eficiente, donde la producción del agente coagulante es administrado in situ por medio de electro-oxidación de un ánodo de sacrificio. Este tratamiento, no requiere de la adición de reactivos químicos para llevarlo a cabo (Elham *et al.* 2011; citado por Khaled *et al.* 2015).

En el mecanismo de la desestabilización de los contaminantes (Figura 1), de las partículas en suspensión, y la ruptura de las emulsiones, se puede resumir en tres pasos sucesivos (Khaled *et al.* 2015):

1. Compresión de la doble capa difusa alrededor de las especies cargadas por las interacciones de iones generados por la oxidación del ánodo de sacrificio.
2. La neutralización de carga de las especies iónicas presentes en las aguas residuales por contra iones producidos por la disolución electroquímica del ánodo de sacrificio. Estos iones conjugados reducen la repulsión electrostática entre las

partículas en la medida en que predomina la atracción de van der Waals, causando así la coagulación. Esto se presenta a cero resultados carga neta en el proceso.

3. La formación de Flocs: los flocs formados como resultado de la coagulación crea un manto de lodo y puentes que atrapan partículas coloidales que todavía están restante en el medio acuoso (Thirugnanasambandham *et al.* 2013)

Con relación, a los reactores para la electrocoagulación pueden ser de tipo batch o reactores de sistema continuo. La elección de uno de estos tipos de reactor obedece a las características del contaminante y de su concentración, así como de las cantidades de agua residual a tratar (Arango 2007).

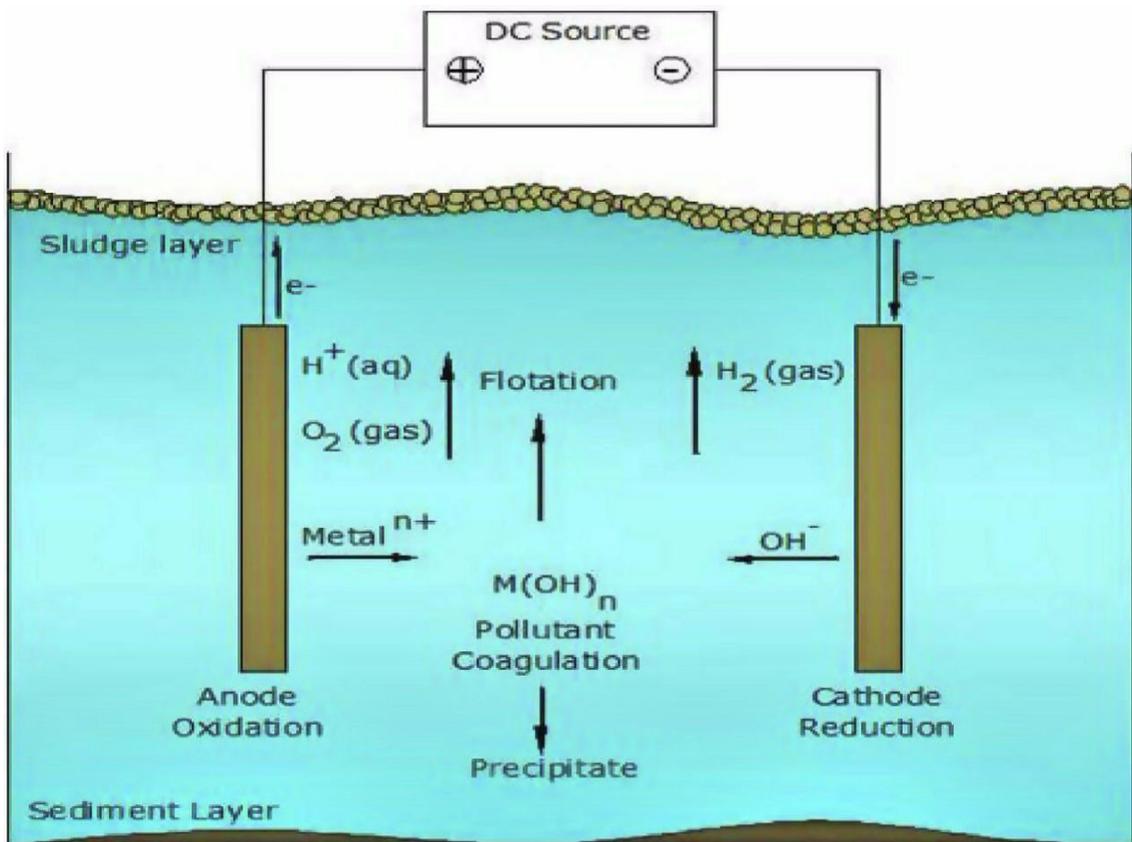


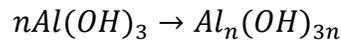
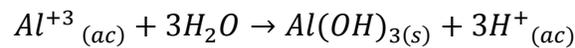
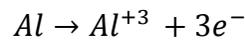
Figura 1. Diagrama esquemático del proceso EC. Tomado de: El-Taweel *et al.* 2015.

1.2.3 Reacciones involucradas en el proceso de electrocoagulación

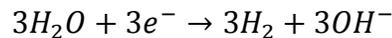
El mecanismo de reacciones químicas que se producen en el proceso de la electrocoagulación depende del material del electrodo de sacrificio, se demuestra en las siguientes reacciones principales (Khaled *et al.* 2015):

➤ Para el caso en el que el aluminio actúe:

✓ como ánodo, se tiene:



✓ como cátodo, se tiene:



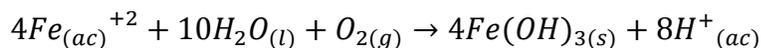
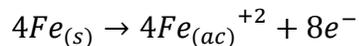
Los iones Al^{+3} en combinación con los OH^{-} reaccionan para formar algunas especies monoméricas como $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{+}$, y otras poliméricas, tales como $Al_6(OH)_{15}^{+3}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ y $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ que por procesos de precipitación forma el $Al(OH)_{3(s)}$, como se muestra en la reacción de ánodo (Moudhen *et al.* 2008, citado por Ghosh *et al.* 2011). El $Al(OH)_{3(s)}$ es una sustancia amorfa de carácter gelatinoso, que tiene una gran área de superficie, que es beneficiosa para una rápida adsorción y atracción de contaminantes (Jun Lu *et al.* 2015).

➤ Para el caso del hierro en el que actúe como ánodo, han propuesto dos mecanismos de reacción que explican la formación in situ de dos posibles coagulantes. Estos

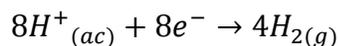
pueden ser hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$ o hidróxido férrico $Fe(OH)_3$ (Daneshvar *et al.* 2007).

Mecanismo I. Formación del hidróxido férrico.

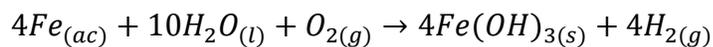
✓ En el ánodo ocurre lo siguiente:



✓ En el cátodo ocurre lo siguiente:

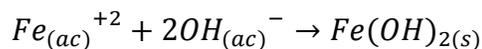
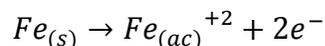


✓ Reacción global:

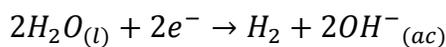


Mecanismo II. Formación del hidróxido ferroso.

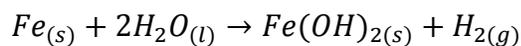
✓ En el ánodo ocurre lo siguiente:



✓ En el cátodo ocurre lo siguiente:



✓ Reacción global:



Luego de la formación de los hidróxidos de hierro los coloides se aglomeran, especialmente aquellos con carga negativa, y posteriormente otras partículas de contaminantes interactúan con estos aglomerados, siendo removidos por formación de complejos o atracciones electrostáticas (Restrepo *et al.* 2006).

1.2.3 Factores influyentes en la electrocoagulación

En todos los casos, la calidad del tratamiento de aguas residuales depende de la cantidad de los iones producidos, su densidad de corriente, el tiempo de funcionamiento, y los materiales de ánodo / cátodo (García *et al.* 2015). Entre los parámetros que influyen en mayor proporción en la eficiencia del proceso de electrocoagulación se encuentra pH, densidad de corriente, distancia entre electrodos, conductividad y temperatura, (Arango 2012; Khandegar y Saroha 2013).

El pH influye sobre la eficiencia de la corriente en el proceso de solubilidad del metal para formar hidróxido. Se ha observado en diferentes investigaciones que el pH varía durante el proceso de electrocoagulación; esta variación es dependiente del material de los electrodos y del pH inicial del agua a tratar, dependiendo de la naturaleza del contaminante, el pH influye sobre la eficiencia del proceso. Algunas aguas residuales presentan mejor eficiencia en la remoción de sus contaminantes al aplicar la electrocoagulación a pH básicos, y otras, a pH ácidos (Restrepo *et al.* 2006).

La densidad de corriente es un parámetro muy importante en la electrocoagulación porque determina la tasa de dosis de coagulante, tasa de producción de burbuja, el tamaño y el crecimiento de los flocs, lo que puede afectar a la eficiencia de la

electrocoagulación. Con un aumento en la densidad de corriente, el ánodo aumenta la tasa de disolución. Esto conduce a un aumento en el número de flocs de hidróxido de metal que resulta en el aumento de la remoción de contaminantes (Khandegar y Saroha 2013).

La conductividad eléctrica influye puesto que un incremento de esta, genera un incremento en la densidad de corriente, manteniendo constante el voltaje alimentado a la celda de electrocoagulación; adicionalmente, el incremento de la conductividad que mantiene constante la densidad de corriente produce una disminución del voltaje aplicado (Arango 2012).

La influencia de la distancia entre los electrodos en la eficiencia del proceso EC podría explicarse por el hecho de que el campo electrostático que depende de la distancia entre el electrodos disminuye a medida que aumenta este parámetro (Nanseu-Njiki *et al.* 2009 citado por Aswathy *et al.* 2016)

Los efectos de la temperatura sobre la electrocoagulación no han sido muy investigados, pero se ha encontrado que la eficiencia en la corriente incrementa inicialmente hasta llegar a 60° C, para electrodos de aluminio, punto donde se hace máxima, para luego decrecer, efecto que se atribuye a la destrucción de la película de óxidos de aluminio que se forma en la superficie de los electrodos (Arango 2012).

1.2.4 Ventajas de la electrocoagulación

Entre las ventajas más relevantes del proceso de electrocoagulación se encuentra (Restrepo *et al.* 2006):

- Los costos de operación son menores comparativamente con los de procesos convencionales usando polímeros.
- Requiere de equipos simples y de fácil operación.
- Elimina requerimientos de almacenamiento y uso de productos químicos.
- Genera lodos más compactos y en menor cantidad, lo que involucra menor problemática de disposición de estos lodos.
- Produce flocs más grandes que aquellos formados en la coagulación química y contienen menos agua ligada.
- Alta efectividad en la remoción de un amplio rango de contaminantes.
- Purifica el agua y permite su reciclaje.
- El paso de la corriente eléctrica favorece el movimiento de las partículas de contaminantes más pequeñas, incrementando la coagulación.
- Reduce la contaminación en los cuerpos de agua.
- El agua tratada por electrocoagulación contiene menor cantidad de sólidos disueltos que aquellas tratadas con productos químicos, situación que disminuye los costos de tratamiento de estos efluentes en el caso de ser reusados.
- Puede generar aguas potables, incoloras e inodoras.
- Los contaminantes son arrastrados por las burbujas a la superficie del agua tratada, donde pueden ser removidos con mayor facilidad.

1.2.5 Desventajas de la electrocoagulación

Las principales desventajas del proceso de electrocoagulación son (Restrepo *et al.*2006):

- Es necesario reponer los electrodos de sacrificio.

- Los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo de sacrificio utilizado.
- Puede ser un tratamiento costoso en regiones en las cuales el costo de la energía eléctrica sea alto.
- El óxido formado en el ánodo puede, en muchos casos, formar una capa que impide el paso de la corriente eléctrica, disminuyendo de esta forma la eficiencia del proceso.

1.3 MARCO LEGAL

En Colombia, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible emitió la Resolución 0631 del 2015 *“por lo cual se establece los parámetros y valores límites máximos permisibles que deberán cumplir los vertimientos puntuales a las aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público”*, estos parámetros con sus respectivos valores están establecidos de acuerdo a las principales actividades económicas del país y por el tipo de aguas residuales (domésticas o no domésticas), en su Artículo 10 hace referencia a los parámetros fisicoquímicos y sus respectivos valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas a cuerpos de aguas superficial que deben ser monitoreados para el sector minero, específicamente para la extracción de carbón de piedra y lignito, extracción de minerales de hierro y extracción de oro y otros metales preciosos (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

La Tabla 2 muestra los parámetros que se deben ser monitoreados para el vertimiento de aguas residuales no domésticas generadas en la extracción de oro y otros metales preciosos.

Tabla 2. Valores máximos permisibles para los parámetros fisicoquímicos-
extracción de oro y otros metales preciosos

Parámetros	Unidades	Extracción de oro y otros metales preciosos
Generales		
pH	Unidades de pH	6 a 9
Demanda Química de oxígeno (DQO)	mg L ⁻¹ O ₂	150
Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	mg L ⁻¹ O ₂	50
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg L ⁻¹	50
Sólidos Sedimentables(SSED)	mg L ⁻¹	2
Generales		
Grasas y Aceites	mg L ⁻¹	10
Fenoles	mg L ⁻¹	0.2
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg L ⁻¹	Análisis y Reporte
Hidrocarburos		
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg L ⁻¹	10
Compuestos de Fósforo		
Ortofosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	mg L ⁻¹	Análisis y Reporte
Fósforo Total (P)	mg L ⁻¹	Análisis y Reporte
Compuestos de Nitrógeno		
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg L ⁻¹	Análisis y Reporte
Nitritos (N-NO ₂ ⁻)	mg L ⁻¹	Análisis y Reporte
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg L ⁻¹	Análisis y Reporte
Nitrógeno Total (N)	mg L ⁻¹	Análisis y Reporte
Iones		
Cianuro Total (CN ⁻)	mg L ⁻¹	1
Cloruros (Cl ⁻)	mg L ⁻¹	250
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg L ⁻¹	1200
Sulfuros (S ₂ ⁻)	mg L ⁻¹	1

Parámetros	Unidades	Extracción de oro y otros metales preciosos
Metales y Metaloides		
Arsénico (As)	mg L ⁻¹	0.1
Cadmio (Cd)	mg L ⁻¹	0.05
Cinc (Zn)	mg L ⁻¹	3
Cobre (Cu)	mg L ⁻¹	1
Cromo (Cr)	mg L ⁻¹	0.5
Hierro (Fe)	mg L ⁻¹	2
Mercurio (Hg)	mg L ⁻¹	0.002
Níquel(Ni)	mg L ⁻¹	0.5
Plata (Ag)	mg L ⁻¹	0.5
Plomo (Pb)	mg L ⁻¹	0.2
Otros Parámetros para Análisis y Reporte		
Acidez Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	Análisis y Reporte
Alcalinidad Total	mg L ⁻¹ CaCO ₄	Análisis y Reporte
Dureza Cálctica	mg L ⁻¹ CaCO ₅	Análisis y Reporte
Dureza Total	mg L ⁻¹ CaCO ₆	Análisis y Reporte
Color Real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436nm, 525nm y 620nm)	m ⁻¹	Análisis y Reporte

Tomado de: Resolución 0631 del 2015

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDIO

El trabajo de investigación se realizó con las aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración provenientes de una zona de minera aurífera del sur de Bolívar, ubicada geográficamente en las coordenadas latitud Norte $08^{\circ} 56' 20,3''$ y longitud Oeste $74^{\circ} 02' 42''$ a una altura de 32.49 m.s.n.m. (Figura 2).

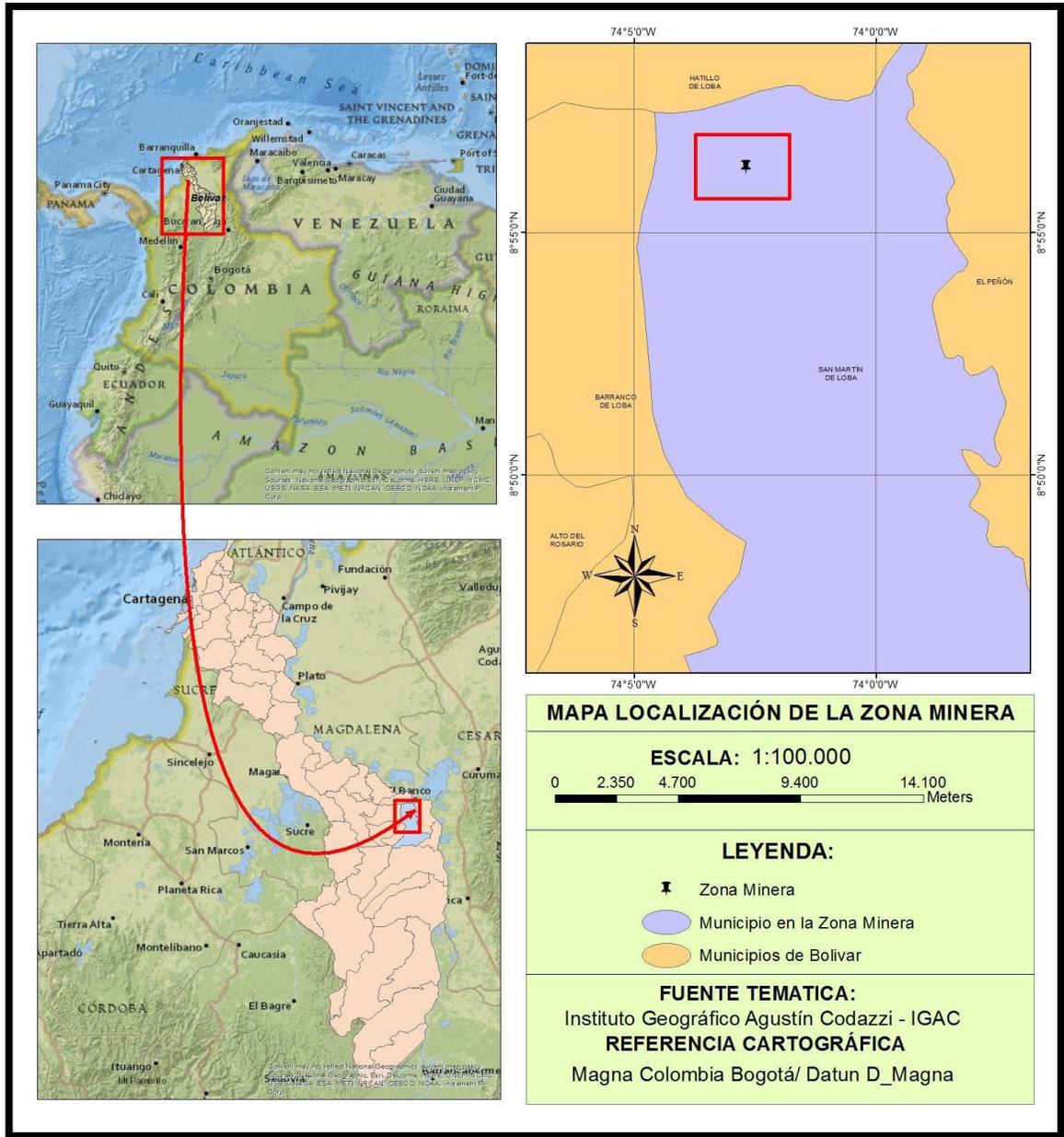


Figura 2. Ubicación geográfica de una zona minera aurífera del sur de Bolívar.

Tomado de: Autor 2016

2.2 RECOLECCIÓN DE MUESTRA

Se realizó un muestreo compuesto de ocho (8) horas para la recolección de las aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración. La muestra se obtuvo directamente en el punto de vertimiento; y se almacenó en tanques plásticos con capacidad de 20 L, previamente acondicionados para su transporte al Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de la Universidad de Córdoba. Se recolectó un volumen de 40 L necesario para la evaluación del sistema de electrocoagulación.

2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA MUESTRA

Para las aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración provenientes de una zona de minera aurífera del sur de Bolívar, se evaluaron los parámetros fisicoquímicos que se presentan en la Tabla 3, con base a los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales establecidos por American Public Health Association (APHA 2012).

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos con su respectiva referencia del método de medición

Parámetro	Método
pH	SM: 4500-H+B
Conductividad	SM: 2510-B
Cianuro	SM: 4500-CN F
Cobre	EPA-3015-FLAAS
Plomo	EPA-3015-FLAAS
Cadmio	EPA-3015-FLAAS
Níquel	EPA-3015-FLAAS
Zinc	EPA-3015-FLAAS

Parámetro	Método
Cromo	EPA-3015-FLAAS
Hierro	EPA-3015-FLAAS
Mercurio	EPA-7473
Arsénico	EPA-3015-HGAAS
DBO ₅	SM: 5210 B
DQO	SM: 5220 C
SST	SM: 2540 D
Sulfatos	SM: 4500-SO ₄ E
Nitratos	SM: 4500-NO ₃ D
Cloruros	SM: 4500-Cl B

Esta caracterización se hizo con el fin de conocer la concentración de cianuro que se presente en el agua residual, y de esta manera poder determinar si el contaminante de interés se encontraba por encima de los valores máximos permisibles establecidos en el Artículo 10 de la Resolución 0631 del 2015, específicamente los límites establecidos para extracción de oro y otros metales preciosos. Así mismo, con la primera caracterización se pudo comparar las condiciones iniciales con el agua residual posterior al tratamiento de electrocoagulación, con lo cual se calculó la cantidad de contaminante removido.

2.4 CELDA DE ELECTROCOAGULACIÓN

El esquema experimental del sistema de electrocoagulación (EC) en flujo continuo se muestra en la Figura 3. consistió en una celda electrolítica cilíndrica construida en un material no conductor (acrílico) con un volumen de trabajo de 1000 ml, en la que se dispuso un electrodo de hierro (Fe) como ánodo (electrodo de sacrificio) y uno de aluminio como cátodo, con dimensiones de 20 x 2.7 x 0.3 cm. Esta celda contó con un

sistema de suministro de aire, una bomba peristáltica (Microgon INC, Laguna Hills, Modelo No 92653) y una fuente de alimentación de corriente directa (PHYWE 0-50V).

La operación del sistema EC consistió en inyectar continuamente las aguas residuales mediante una bomba peristáltica a velocidades de flujo de 0.17, 0.40 y 0.69 L min⁻¹ que corresponde a tiempos de retención hidráulico (TRH), de 100,170 y 360 s. Las aguas tratadas se recogieron en un recipiente y posteriormente se tomaron alícuotas que fueron analizadas con base al método SM: 4500-CN⁻ F (APHA 2012), para determinar la presencia de cianuro, utilizando el electrodo de ion selectivo de cianuro (Orion Cyanide Electrodes, Modelo No. 9606BNWP de marca Thermo Scientific) acoplado a un medidor de sobremesa (Orion 4-Star Plus pH/Conductivity/Temperature Meter de marca Thermo Scientific). El pH de las aguas residuales se determinó usando un pHmetro (HANNA HI 9126) y se ajustó al valor deseado utilizando una solución de NaOH 3M para aumentarlo y HCl al 37% para disminuirlo.

Cabe resaltar, que se realizaron ensayos preliminares con los que se determinó el arreglo ánodo cátodo más efectivo para la remoción de cianuro. Además, con el fin de eliminar las impurezas que pudieran estar presentes sobre la superficie de los electrodos, estos fueron lavados de la siguiente manera: primeramente se lijaron y luego se sumergieron en una solución de ácido sulfúrico 1M por 30 minutos, nuevamente se lijaron y posteriormente se enjuagaron con agua destilada, seguidamente se repitió el mismo procedimiento pero con solución de ácido nítrico a 1 M.

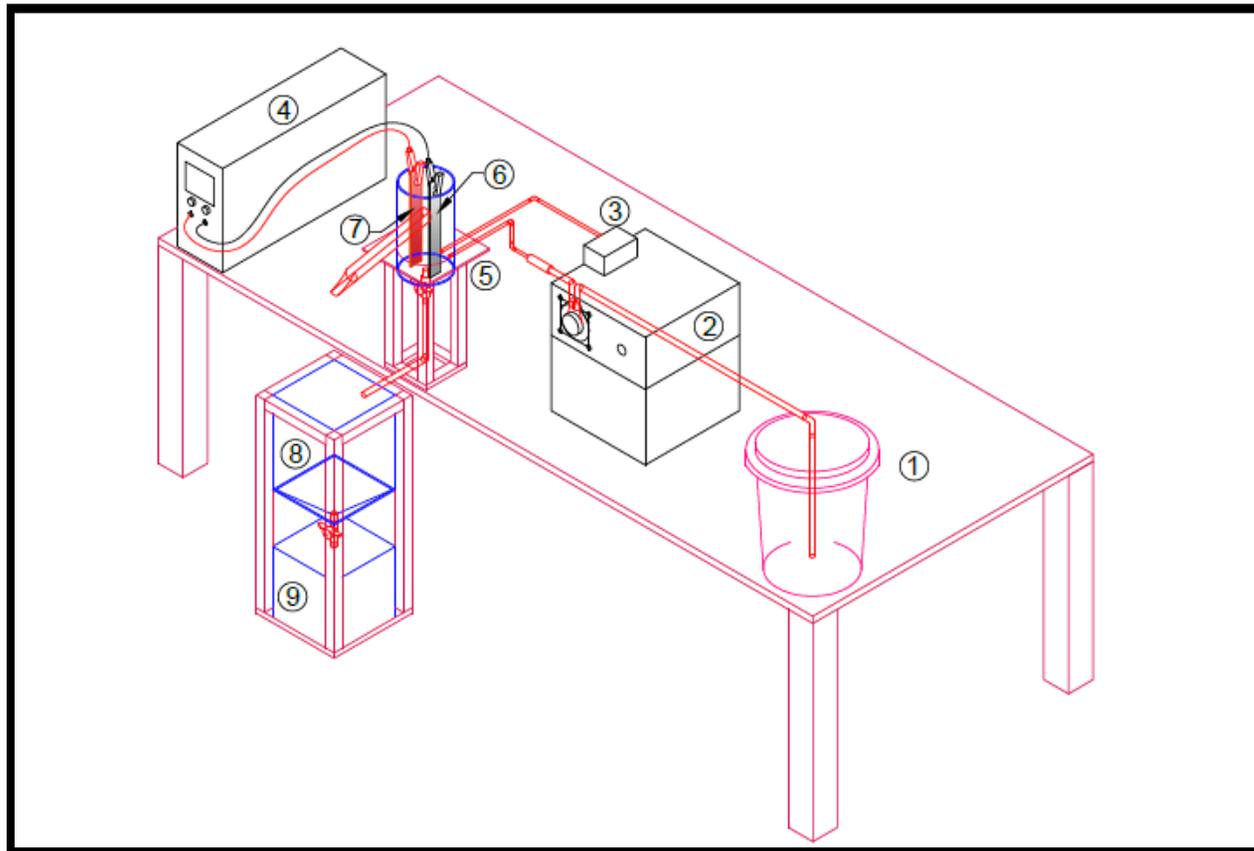


Figura 3. Sistema de Electrocoagulación en flujo continuo. 1. Tanque de abastecimiento. 2. Bomba peristáltica. 3. Bomba de aire. 4. Fuente de energía. 5. Celda EC. 6. Electrodo de Al. 7 Electrodo de Fe. 8. Sedimentador. 9. Tanque de almacenamiento de lodos.

Tomado de: Autor 2016

2.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

Este estudio se realizó bajo condiciones controladas del diseño experimental Box-Behnken con tres (3) factores y tres (3) niveles, donde el primer factor corresponde a la distancia entre electrodos (en los niveles de 1, 3 y 5 cm), el segundo factor corresponde a tiempo de retención hidráulico (en los niveles de 100, 170 y 360 segundos) y el tercer factor corresponde al pH inicial (en los niveles 9.5, 11 y 12), como se puede ver en la Tabla 4, teniendo como variable de respuesta la remoción de cianuro. Este diseño contempla 15 unidades experimentales y tres (3) puntos centrales, como se muestra en la Tabla 5. El número total de experimentos se calculó a partir de la siguiente ecuación (Thirugnanasambandham *et. al* 2015):

$$N = 2K(K - 1) + C_0 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde, K es el número de factores y C_0 es el número de punto central. Para los cálculos estadísticos, las variables del proceso fueron codificados en tres niveles (-1, 0 y 1).

Tabla 4. Factores y niveles del diseño experimental

Variable Independiente	Factor	Rango y Nivel		
		-1	0	1
Distancia entre electrodos (cm)	X_1	1	3	5
TRH (s)	X_2	100	170	360
pH	X_3	9.5	11	12

Tabla 5. Matriz del diseño experimental Box-Behnken

Ensayo	Bloque	Distancia entre electrodos (cm)	TRH (s)	pH
1	1	1	0	1
2	1	0	1	-1
3	1	1	0	-1
4	1	-1	0	-1
5	1	-1	0	1
6	1	-1	1	0
7	1	0	-1	1
8	1	0	-1	-1
9	1	1	1	0
10	1	1	1	0
11	1	0	1	1
12	1	-1	-1	0
13	1	0	0	0
14	1	0	0	0
15	1	0	0	0

2.6 TRATAMIENTO DE RESULTADOS

Se aplicó la metodología estadística de superficie de respuesta (RMS) para evaluar los efectos simples y combinados de los parámetros independientes distancia entre electrodos, TRH y pH sobre la eficiencia de remoción de cianuro y optimización de las condiciones del proceso de electrocoagulación. Para evaluar las diferencias significativas entre resultados para el sistema de electrocoagulación, se realizó análisis de varianza (ANOVA). El criterio de significancia se estableció $p < 0.05$. El análisis estadístico se realizó con el software Statgraphics Centurion XVI.

2.7 CARACTERIZACIÓN DE LODOS

Se analizó la presencia de los metales Cobre (Cu), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Zinc (Zn) y Níquel (Ni) en los lodos generados en el proceso de EC mediante espectrometría de absorción atómica, utilizando el espectrómetro modelo iCE 3000 Series de marca Thermo Scientific.

2.8 COSTOS DE OPERACIÓN

Los costos de operación involucrados en el proceso de electrocoagulación son costo del consumo de energía eléctrica, costo de consumo de electrodos y costo de adición de productos químicos (para aumentar la conductividad o ajustar el pH). Estos costos fueron calculados de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Kobyta *et. al* 2016; Khandegar y Saroha 2013; Ghosh *et. al* 2011):

$$\text{Costo de operación (Costo/m}^3\text{)} = aENC + bELC + cCHC \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde a corresponde al costo de los electrodos, b es el costo de la energía eléctrica y c es el costo de los productos químicos.

➤ Consumo de electrodo

$$ENC = \frac{I \times t \times M}{n \times F \times V} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde ENC es el consumo de electrodos (Kg m⁻³), I es la corriente (A), M es la masa molecular del electrodo ($M_{Al}=0.02698\text{kg mol}^{-1}$, $M_{Fe}=0.05585\text{kg mol}^{-1}$), t es el tiempo de operación (s), n es el número de electrón transferido ($n_{Al}=3, n_{Fe}=2$), F es la constante de

Faraday ($98487C \text{ mol}^{-1}$) y V es volumen de la solución (m^3) (Koby et al.2016; Khandegar y Saroha 2013).

➤ Consumo de energía eléctrica

$$ELC = \frac{U \times I \times t}{V} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde ELC es la energía eléctrica (kWh m^{-3}), U es el voltaje de la celda en voltios (V), I es la corriente en amperios (A), V es el volumen de la solución (m^3), y t es el tiempo de proceso de electrocoagulación (h) (Koby et al.2016; Khandegar y Saroha 2013).

➤ Consumo de productos químicos (CHC)

$$CHC = \frac{\text{kg de producto químico usado}}{V} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde CHC es el consumo de productos químicos (Kg de producto químico usado m^{-3}) y V es el volumen de la solución (m^3) (Khandegar y Saroha 2013).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA MUESTRA

La Tabla 6 presenta los resultados obtenidos para los parámetros fisicoquímicos que fueron evaluados para las aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración provenientes de una zona de minera aurífera del Sur de Bolívar; se evidencia, que la muestra presenta una concentración de cianuro con un valor de 78.77 mg L⁻¹, el cual supera el valor máximo permisible de 1 mg L⁻¹ establecido en el Artículo 10 de la Resolución 0631 del 2015, en una relación de 78.77 veces respecto al valor de referencia. También se puede observar que el pH se encuentra en 11.40, el cual está por encima del rango de 6-9 establecido en la resolución 0631 del 2015, sin embargo este pH permite mantener la forma iónica de cianuro y prevenir la volatilización a ácido cianhídrico, el cual es un compuesto altamente toxico para la salud humana (Kuyucak y Akcil 2013). Así mismo, se observa que las concentraciones de mercurio, cadmio, plomo, hierro, níquel, sulfatos, cloruros, DBO₅ y DQO, superan los valores permisibles en una relación de 4445.24, 26.4, 18.75, 8.66, 0.6, 1.54, 2.15, 5.6 y 2.72 respectivamente, en comparación con los límites establecidos en la Resolución

0631 del 2015 (Artículo 10); a diferencia del cromo y el arsénico que se encuentra por debajo de los valores máximos permisibles instaurados en la Resolución en mención.

Cabe resaltar, que la conductividad de la muestra es de $4960 \mu\text{S cm}^{-1}$, el cual es un valor alto, que garantiza el flujo de corriente eléctrica en el proceso de EC, indicando que la densidad de corriente se puede mantener constante produciendo una disminución del voltaje aplicado, lo que implica una reducción en el consumo de energía, haciendo más rentable el tratamiento de EC; además esta alta conductividad muestra que no es necesario adicionar electrolitos al agua residual (Khandegar y Saroha 2013; Arango *et al.* 2012; Aswathy *et al.* 2016).

El índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) permite determinar qué cantidad de la DQO (materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra) de un vertido es susceptible de ser depurada por los microorganismos en cinco (5) días (DBO_5) y por tanto el carácter de biodegradabilidad de los diferentes vertimientos. Así, cuando la relación DBO_5/DQO es menor a 0.3, el vertimiento es no biodegradable, valores entre 0.3 y 0.7 lo hacen poco biodegradable, mientras que valores superiores a 0.7 favorecen las condiciones de recuperación por métodos biológicos (Ardila *et al.* 2012; citado por Bedoya *et al.* 2014). Para la muestra de aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración la relación DBO_5/DQO obtenida fue de 0.69, indicando que el efluente es poco biodegradable, por lo que el vertido no puede ser reducido de forma directa mediante la implementación de sistemas biológicos de tratamientos de aguas residuales. De esta forma, se implementó el sistema de

electrocoagulación para asegurar una buena remoción de los contaminantes de naturaleza orgánica e inorgánica.

Tabla 6. Caracterización fisicoquímica de la muestra del proceso de neutralización a pulpa de cianuración

Parámetro	Unidades	Resultado	Norma (Resolución 0631/2015)
pH	-----	11.4	6-9
Conductividad	$\mu\text{S cm}^{-1}$	4960	-----
Cianuro	mg L^{-1}	78.77	1
Cobre	mg L^{-1}	2.88	1
Plomo	mg L^{-1}	3.75	0.2
Cadmio	mg L^{-1}	1.32	0.05
Níquel	mg L^{-1}	0.3	0.5
Zinc	mg L^{-1}	5.86	3
Cromo	mg L^{-1}	<ld(0.1)	0.5
Hierro	mg L^{-1}	17.33	2
Mercurio	mg L^{-1}	8.89	0.002
Arsénico	mg L^{-1}	0.01	0.1
DBO ₅	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	280	50
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	408	150
SST	mg L^{-1}	153.17	50
Sulfatos	mg L^{-1}	1845	1200
Nitratos	mg L^{-1}	4	Análisis y reporte
Cloruros	mg L^{-1}	537	250

3.2 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA ELECTROCOAGULACIÓN

3.2.1 Efecto del arreglo de electrodos

En el proceso EC el arreglo ánodo-cátodo de electrodos de diferente material tiene un efecto significativo sobre la eficiencia de remoción de contaminantes (Aswathy *et al.*2016). Por lo que, en los ensayos preliminares se probaron varios arreglos para determinar la disposición ánodo-cátodo más efectiva. De esta manera, se obtuvieron eficiencias de remoción de cianuro de 42.87%, 82% y 89.40% para los arreglos Al-Fe, Fe-Fe y Fe- Al, respectivamente. Así, se demuestra que el electrodo de sacrificio de Fe en la combinación Fe-Al alcanzó la remoción más alta en condiciones operativas similares. La mayor eficacia de la disposición Fe-Al se puede atribuir al mayor gradiente de potencial de electrodo y por lo tanto, mayor potencial de oxidación entre ánodo-cátodo en comparación con la de los otros arreglos, lo que dio lugar a la generación de mayor cantidad de agentes coagulantes resultando un mayor porcentaje de remoción de cianuro (Moussavi *et al.* 2011).

Las reacciones que se producen en la celda de EC con el arreglo de electrodos Fe-Al, se puede describir así:

➤ Reacciones anódicas:



➤ Reacciones catódicas



➤ Reacciones en solución:



➤ Remoción de cianuro



El mecanismo de reacción implicado en la remoción de cianuro de las aguas residuales por EC puede ser: (a) la oxidación de Fe en iones ferrosos (Ecuación 6) y concurre la electrólisis del agua en la superficie del ánodo, lo que resulta en la generación de oxígeno (Ecuación 7); (b) la oxidación de iones ferrosos en férricos a través de la reacción con moléculas de oxígeno y la subsiguiente formación de precipitados de hidróxido de hierro/polihidróxido/ oxido de polihidroxi (Ecuaciones 9 y 10) en función del pH de la solución; y (c) la interacción de los iones de cianuro con precipitados de hierro (Ecuación 11), remueven el cianuro de la solución (Moussavi *et al.* 2011).

3.2.2 Efecto de la distancia entre electrodos, tiempo de retención hidráulico y pH en la remoción de CN⁻

La distancia entre electrodos incide en el campo electrostático que se forma durante el proceso de electrocoagulación, puesto que a distancias mínimas se presenta la colisión entre los flocs formados por los hidróxidos y contaminantes, por la alta atracción

electrostática (Daneshvar *et al.* 2004; citado por Khandegar y Saroha 2013); sin embargo a mayor distancia entre electrodos, se presenta una disminución en los efectos electrostáticos que resulta en un movimiento más lento de los iones generados, por lo tanto disminuye la eficiencia de remoción de contaminante; es por esto que la mayor eficiencia de remoción se presenta en una distancia optima (Khandegar y Saroha 2013 y Aswathy *et al.* 2016); lo cual se ve reflejado en los resultados de la investigación, puesto que los porcentajes de remoción de cianuro fueron menores para distancia entre electrodos mínima y máxima (1 y 5 cm, respectivamente). En el Gráfico 1a, se observa que la remoción de CN^- aumenta al incrementarse la distancia hasta un punto óptimo.

Con relación, al tiempo de retención hidráulico (TRH), este influye proporcionalmente en el aumento de la concentración de iones de hierro y sus flocs de hidróxido, puesto que la Ley de Faraday establece que la cantidad de coagulante generado y la oxidación del ánodo, aumenta en el tiempo de contacto electroquímico; por lo tanto aumentan los flocs formados en la solución (Kumar *et al.* 2009, Malakootian *et al.* 2010, Moussavi *et al.* 2011 y Jun *et al.* 2015). Además, el incremento de TRH proporciona la oportunidad de que los iones de cianuro puedan ser absorbido a partir del aumento de la cantidad de hidróxidos de hierro (Moussavi *et al.* 2011). En el Gráfico 1b, se puede observar que la remoción de CN^- obtenida en la investigación se incrementa a medida que el TRH es mayor hasta un punto óptimo.

En cuanto, al pH inicial tiene un efecto sobre la electrocoagulación por que influye en el tipo de especie de hidróxido de hierro formados en la solución y la carga superficial de la partícula (Tezcan *et al.* 2014). La remoción de cianuro a altos pH se puede dar por la

oxidación del cianuro que consume $\cdot\text{OH}$ (Yunxiao y Changhang 2011). Los mayores porcentajes de remoción de cianuro en la investigación se dieron para pH 11, resaltando que las otras condiciones de operación influyeron en estos porcentajes. En el Gráfico 1c, se puede observar que la remoción de CN^- se va incrementando a medida que aumenta el pH hasta un punto óptimo.

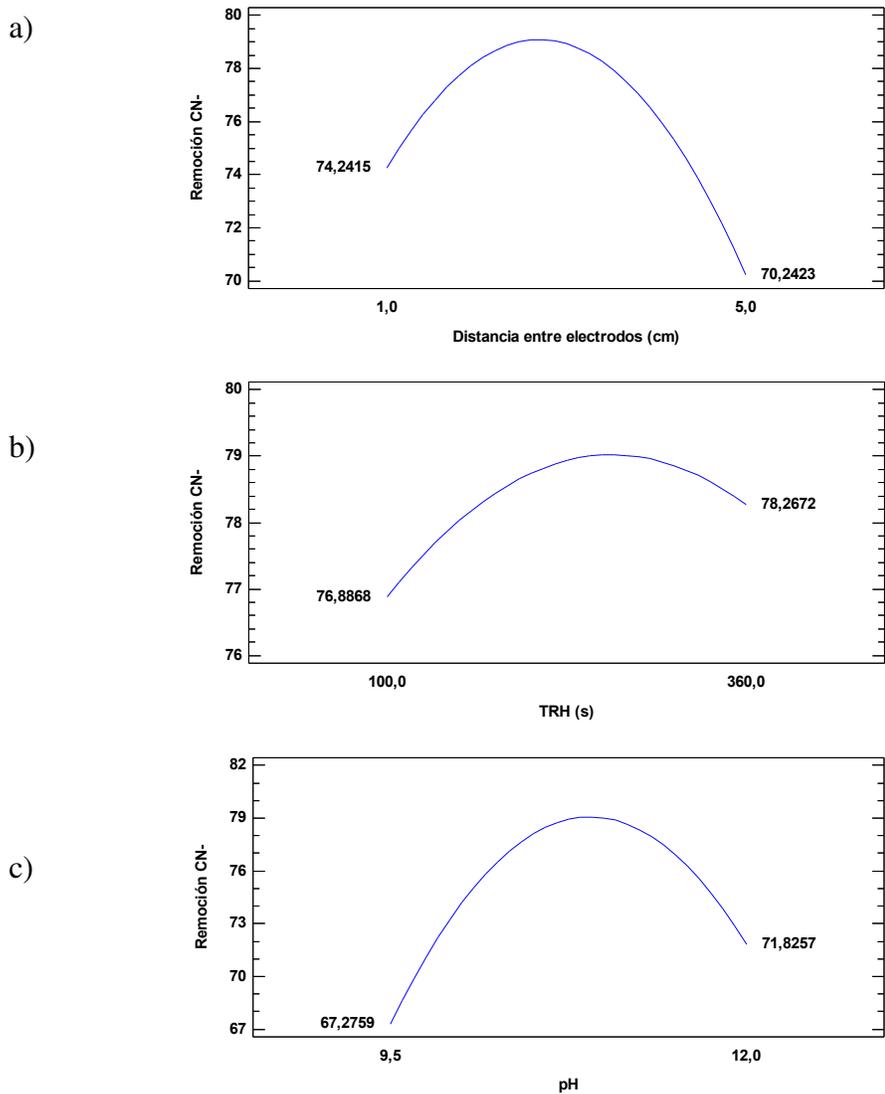


Gráfico 1. a) Remoción CN^- en función de la distancia entre electrodos; b) Remoción CN^- en función del TRH; C) Remoción CN^- en función del pH

3.2.3 Optimización de las condiciones del tratamiento para la remoción de cianuro

Con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de operación para el tratamiento de las aguas residuales generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración provenientes de una zona de minera aurífera del sur de Bolívar, mediante el proceso de electrocoagulación, se implementó la optimización para maximizar la variable respuesta en función de los factores propuestos, esto se realizó analizando los resultados obtenidos (Tabla 7) aplicando la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM).

Tabla 7. Matriz de diseño experimental Box-Behnken-Resultados experimentales

Ensayo	Bloque	Distancia entre Electrodos (cm)	TRH (s)	pH	% Remoción CN ⁻
1	1	5	170	12	61.36
2	1	3	360	9.5	60.21
3	1	5	170	9.5	55.74
4	1	1	170	9.5	69.24
5	1	1	170	12	62.67
6	1	1	360	11	76.64
7	1	3	100	12	71.66
8	1	3	100	9.5	69.69
9	1	5	360	11	72.19
10	1	5	360	11	72.17
11	1	3	360	12	71.22
12	1	1	100	11	63.56
13	1	3	170	11	78.15
14	1	3	170	11	78.05
15	1	3	170	11	78.09

La aplicación de la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) genera el modelo de regresión de segundo orden que muestra la relación entre el porcentaje de remoción de cianuro y las variables independientes, a partir de la estimación de los coeficientes de regresión que se realizó de manera lineal y en términos cuadráticos, para la remoción de cianuro que se pueden observar en la Tabla 8.

Tabla 8. Coeficientes de regresión estimados para la remoción de CN⁻

Coeficiente	Estimado
Constante	-558.97
A:Distancia entre electrodos	-5.04
B:TRH	-0.17
C:pH	122.01
Distancia entre electrodos·Distancia electrodos	-1.67
Distancia entre electrodos·TRH	-3.88x10 ⁻³
Distancia entre electrodos·TRH	1.39
TRH·TRH	-8.02x10 ⁻⁵
TRH·pH	0.02
pH·pH	-6.004

De esta manera, el análisis de regresión múltiple permitió correlacionar las variables independientes y la variable respuesta, mediante el siguiente modelo de regresión de segundo orden (Ecuación 12):

$$\begin{aligned} \%CN^- = & -558.97 - 5.04 * Distancia\ entre\ electrodos - 0.17 * TRH + \\ & 122.01 * pH - 1.67 * Distancia\ entre\ electrodos^2 - 3.88 \times 10^{-3} * \\ & Distancia\ entre\ electrodos * TRH + 1.39 * Distancia\ entre\ electrodos * \\ & pH - 8.02 \times 10^{-5} * TRH^2 + 0.02 * TRH * pH - 6.004 * pH^2 \end{aligned} \quad \text{(Ecuación 12)}$$

El modelo genera los valores óptimos para la máxima eficiencia de remoción de cianuro en función de la distancia entre electrodos, TRH y pH (Tabla 9). La superficie de respuesta (Figura 4) fue realizada con base a la Ecuación 12, esta permite visualizar el

comportamiento de la variable respuesta y señalar la combinación de niveles de los factores que conducen a un máximo valor. En este estudio se observó que los mejores resultados se encuentran en la región de color naranja y rojo en el que la interacción de los factores conlleva a resultados de porcentajes de remoción de cianuro entre 77.5% a 80%.

Tabla 9. Condiciones óptimas de operación para la remoción de CN^-

Parámetro	Valor Óptimo	Valor Experimental
% Remoción de CN^-	79.4792	74.9
Distancia entre electrodos (cm)	2.71873	2.7
TRH (s)	300.645	300
pH	10.99	11

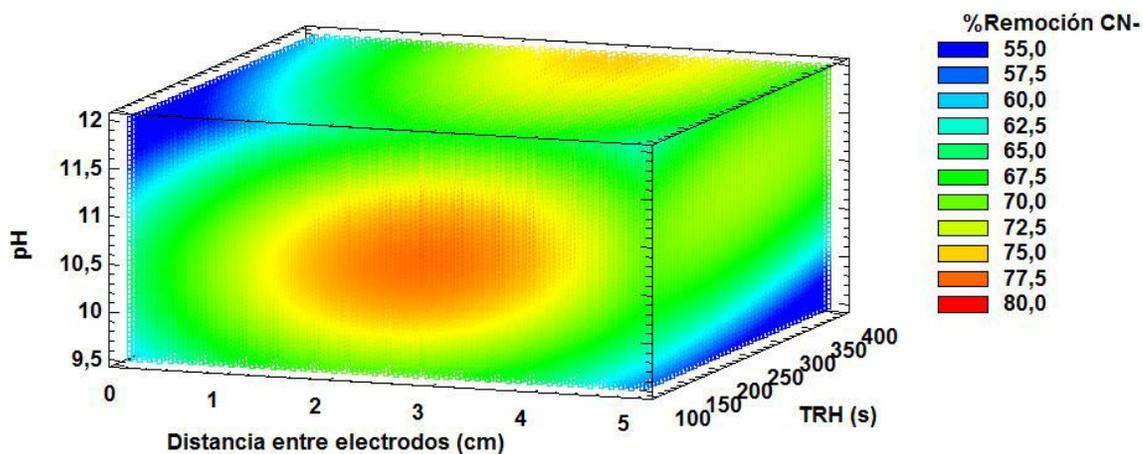


Figura 4. Superficie de respuesta de la remoción de CN^-

El análisis de varianza para la remoción de cianuro en función de las variables distancia entre electrodos, TRH y pH se presenta en la Tabla 10, en el cual se aceptan

estadísticamente significativos los valores-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%, de tal manera que permite identificar las variables significativas para el desarrollo del proceso EC. Se puede observar que ninguna de las variables lineales resultaron ser significativas para un nivel de significancia del 5%; sin embargo solo el factor cuadrático del pH resulto ser significativo para el proceso de EC, puesto que Valor-P es menor a 0.05.

Tabla 10. Análisis de varianza para la remoción de CN⁻

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Distancia entre electrodos	29.06	1	29.06	1.16	0.33
TRH	2.93	1	2.93	0.12	0.75
pH	37.81	1	37.81	1.51	0.27
Distancia entre electrodos· Distancia entre electrodos	146.60	1	146.60	5.84	0.06
Distancia entre electrodos·TRH	3.71	1	3.71	0.15	0.72
Distancia entre electrodos·pH	48.80	1	48.80	1.94	0.22
TRH·TRH	2.95	1	2.95	0.12	0.76
TRH·pH	50.06	1	50.06	1.99	0.22
pH·pH	262.48	1	262.48	10.45	0.02
Error total	125.61	5	25.12		
Total (corr.)	718.39	14			

El análisis de varianza (ANOVA) muestra que el coeficiente de determinación (r^2) fue de 0.825, indicando que el 82.5% de las variaciones del porcentaje de la remoción de cianuro se explican por las variables independientes y que el 17.5% de las variaciones no se logran explicar por el modelo. Según Montgomery (2004) el coeficiente de determinación debe ser de al menos 75% para considerar la posibilidad de continuar con la metodología, de esta manera el criterio es cumplido al superarlo en 7.5%.

En el análisis mediante el diagrama de Pareto (Grafico 2) se puede observar las variables que son significativas en el proceso de electrocoagulación, donde las barras que sobrepasan la línea vertical azul, indican las variables que inciden en la variable respuesta (Remoción de Cianuro). De esta manera, se evidencia que el factor cuadrático del pH es negativo, lo que indica que es inversamente proporcional a la remoción de cianuro.

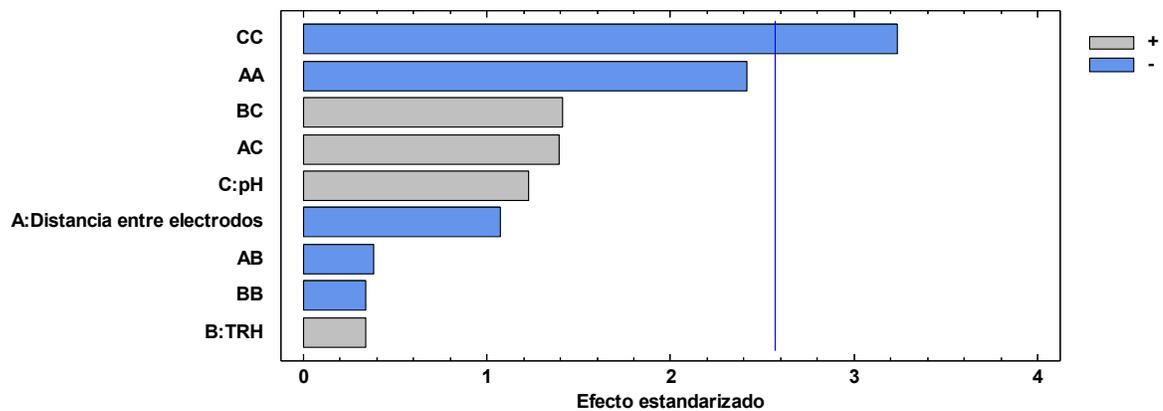


Gráfico 2. Diagrama de Pareto para la remoción de CN^-

Para la verificación de la adecuación del modelo desarrollado para optimizar las condiciones de operación de EC, es necesario analizar el comportamiento de los residuos, que son variaciones inexplicables por el modelo, debido a que contienen información sobre por qué el modelo puede no encajar en los datos experimentales, lo cual se puede realizar graficando la probabilidad normal de residuales y los residuos contra los predichos, donde en la primera gráfica los residuos deben estar alineados en una recta para indicar que el supuesto de la normalidad está satisfecho; y con respecto a la segunda grafica los residuos deben mostrar un patrón aleatorio alrededor de cero

representado una distribución normal; estos criterios demuestran la idoneidad del modelo (Sarabia y Ortiz 2009; Montgomery 2004). Se puede observar que el gráfico de la probabilidad normal de residuales (Gráfico 3) presenta tendencia lineal y así mismo, el gráfico de los residuos contra los predichos para la remoción de CN^- (Gráfico 4) muestra un patrón aleatorio de los residuos, indicando la suficiencia del modelo al cumplir con los criterios estadísticos.

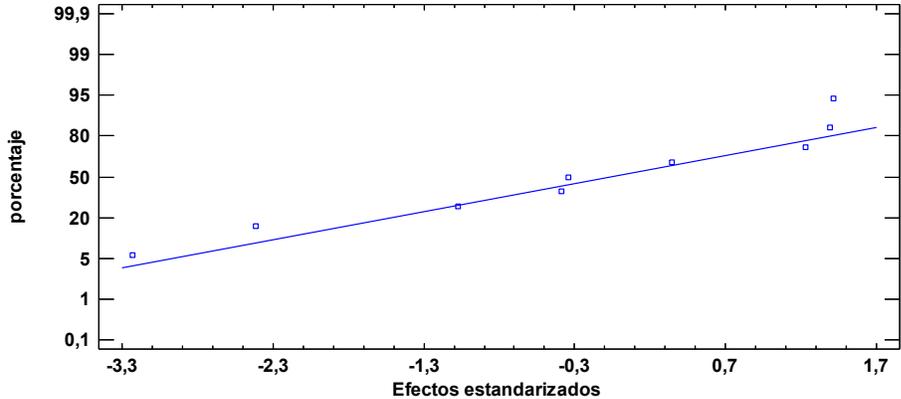


Gráfico 3. Probabilidad normal para remoción de CN^-

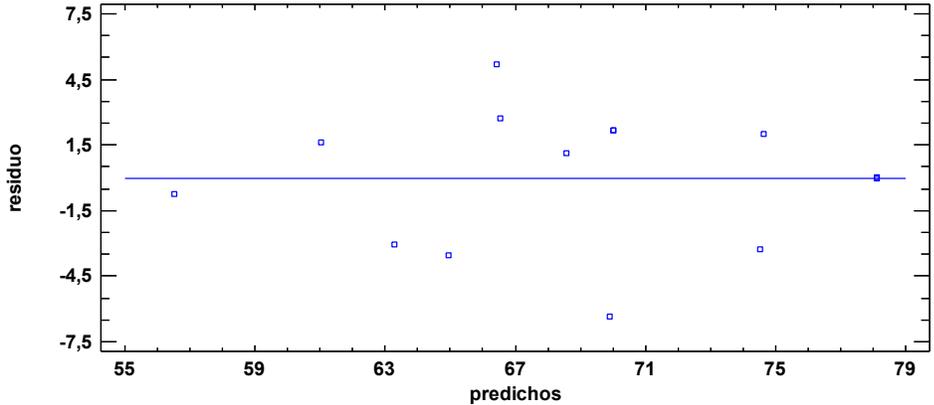


Gráfico 4. Residuos contra predichos de la remoción de CN^-

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS

Se analizó la presencia de los metales Cobre (Cu), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Zinc (Zn) y Níquel (Ni) en los lodos generados en el proceso de EC; obteniéndose como resultados las concentraciones para Cu, Cd, Pb, Zn y Ni, de 7.33 mg kg^{-1} , $306.46 \text{ mg kg}^{-1}$, $3182.52 \text{ mg kg}^{-1}$, 60327 mg kg^{-1} y 14.52 mg kg^{-1} , respectivamente; con estas concentraciones se pudo determinar que para la muestra de lodo analizado se presentaba $0.72 \text{ } \mu\text{g Cu}$, $29.97 \text{ } \mu\text{g Cd}$, $311.25 \text{ } \mu\text{g Pb}$, $5900 \text{ } \mu\text{g Zn}$ y $1.42 \text{ } \mu\text{g Ni}$, esto resultados son para los lodos generados en un litro de muestra sometida a tratamiento de EC. La presencia de estos metales en los lodos nos indica que el tratamiento en esta investigación no solo está removiendo cianuro, sino además los metales Cu, Cd, Pb, Zn y Ni.

Cabe resaltar, que existen estudios que confirman la remoción de Cu, Cd, Pb, Zn y Ni en aguas residuales industriales utilizando el tratamiento de electrocoagulación, en los cuales han obtenido resultados favorables sobre la eficiencia del proceso de EC para la remoción de estos metales (Morales y Acosta 2010; Akbal y Camci 2011; Gatsios *et al.* 2015; Khaled *et al* 2015; Prica *et al.* 2015; Al-Shannag *et al.* 2015).

El lodo generado para las condiciones máximas de operación del proceso de EC fue de 0.36 g , lo que refleja una de las ventajas de este proceso al producir una mínima cantidad de lodo. La producción total de lodos en el desarrollo de esta investigación fue aproximadamente de 5g . Es importante mencionar, que en el proceso de la caracterización de los lodos se realizó una digestión con ácido, por lo que las soluciones sobrante fueron depositadas en un recipiente rotulado y al tener características de ácidos, se hizo necesario entregarlo a la empresa ECOFUEGO S.A.S. quienes se encargan de la

recolección, transporte, almacenamiento, tratamiento y disposición final de los residuos peligrosos generados en el Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de la Universidad de Córdoba.

El lodo generado en los proceso de EC puede contener una amplia gama de componentes, principalmente concentraciones del material del electrodo de sacrificio; para el caso de esta investigación se puede presentar concentraciones de hierro (Moussavi *et al.* 2011). Los lodos deben ser manejados adecuadamente para evitar el deterioro del ambiente, en general el método para la disposición final de los lodos depende de su peligrosidad, en el caso de no presentar características peligrosas son aprovechados o llevados rellenos sanitarios, pero si son catalogados como peligrosos son comúnmente dispuestos en celdas de seguridad mediante la tecnología de rellenos sanitarios, puesto que en estas se confinan y aíslan residuos peligrosos del ambiente (Mohammad *et al.* 2015).

3.4 COMPARACIÓN CON ALGUNAS TECNOLOGIAS DE TRATAMIENTO

La Tabla 10 presenta diferentes tratamientos que han sido implementados para la remoción de cianuro, se puede evidenciar que la mayoría de las tecnologías requieren de reactivos químicos y un tiempo mayor a una (1) hora para tener remociones altas; comparado con los resultados obtenidos en la investigación se puede afirmar que la investigación muestra ventaja en el tiempo de tratamiento al tener porcentajes de 79.5% en cinco (5) minutos, remover metales pesados (Cu, Cd, Pb, Zn y Ni) y al no requerir reactivos químicos en el proceso que implican incremento de los costos de operación.

El uso de tecnologías como la implementación de peróxido de hidrogeno, la ozonización, el AVR, la cloración alcalina y de carbón activado resultan costosas por el consumo de reactivos; además presenta otras desventajas como aplicar AVR requiere de un alto consumo de ácidos, un reactor de diseño especial y produce alta cantidad de lodos de yeso; en cuanto al carbón activado solo se usa para remover bajas concentraciones de cianuro y por lo general necesita de un tratamiento previo; la cloración alcalina puede formar compuesto clorados y generar gas de cianógeno, el cual es altamente tóxico para el ser humano. Cabe resaltar, que estos tratamientos tienen ventajas para el caso de la utilización de peróxido de hidrogeno y carbón activado son relativamente simples de operar, AVR consume menos energía; la cloración alcalina por su parte presenta una tecnología establecida y el cianato producido es relativamente menos tóxico al ser oxidado más a carbono; la oxidación catalítica como fotocátalisis heterogénea y tipo fotofenton presenta una alta eficiencia de remoción y los catalizadores comúnmente usados tienen un bajo costo; con relación a los tratamientos biológicos como la implementación de microorganismos suelen ser los más económicos y con mejor acogida por su enfoque natural (Dash *et al.* 2009; Kuyucak y Akcil 2013).

Tabla 11. Algunos tratamientos implementados para la remoción de cianuro en aguas residuales

Tratamiento	Mecanismo del proceso	Duración del tratamiento	pH	Reactivos químicos	% Remoción de CN ⁻	Referencia
Oxidación con peróxido de hidrogeno.	Oxidación del cianuro libre por el peróxido de hidrógeno catalizado con el carbono activado de cobre impregnado (AC-CuO) preparado por el método de impregnación del volumen.	20 min	8-12	-Peróxido de hidrógeno. -Catalizador de AC-CuO.	>90%	Reda Yeddou <i>et al.</i> 2011
Sistema combinado TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	Fotodegradación del cianuro en medio acuoso mediante la adición del H ₂ O ₂ como agente oxidante, y mediante el proceso de la fotocatalisis heterogénea con óxido de titanio activado con radiación UV.	90 min	9.5	-Dióxido de titanio (TiO ₂). -Peroxido de Hidrogeno (H ₂ O ₂).	99%	Quispe <i>et al.</i> 2011
Ozonización	Oxidación del cianuro a cianato, y seguida hidrolisis produciendo bicarbonato, nitrógeno y oxígeno; utilizando ozono como agente oxidante.	10 min	4-7	-Ozono.	>90%	Khongkittikhoon <i>et al.</i> 2011

Tratamiento	Mecanismo del proceso	Duración del tratamiento	pH	Reactivos químicos	% Remoción de CN ⁻	Referencia
Fotocatálisis	Oxidación fotocatalítica de cianuro libre usando como catalizador TiO ₂ Degussa P – 25 y Nb ₂ O ₅ · 3H ₂ O, implementado un fotorreactor CPC con una capacidad de 4L de solución, utilizando como fuente de radiación la luz solar y se empleó el ozono como coayudante de oxidación.	9 horas	9.5	-Catalizador TiO ₂ Degussa P – 25. -Nb ₂ O ₅ · 3H ₂ O. - Ozono.	-Para Nb ₂ O ₅ ·3H ₂ O: 64 - 72%. -Para TiO ₂ Degussa P – 25: 67 - 71%. -Para ambos catalizadores más ozono: >80%.	Barbosa y Castro 2012
Tipo Fotofenton	Oxidación fotocatalítica de cianuro libre usando Cu.	90 min	10-12	-Catalizador Cu.	100%	Silvestre <i>et al.</i> 2012
Cloración Alcalina	Oxidación del cianuro utilizando hipoclorito de sodio al 10%, manteniendo agitación contante a 75rpm.	2 horas	10	-Hipoclorito de sodio (10%). -NaOH.	99.97 %	Staël <i>et al.</i> 2015

Tratamiento	Mecanismo del proceso	Duración del tratamiento	pH	Reactivos químicos	% Remoción de CN ⁻	Referencia
Remediación de cianuro mediante el co-cultivo bacteriano.	Metabolización del cianuro mediante el co-cultivo de las cepas BN1 (identificado como <i>Halomonas</i> a nivel de género por ADN 16Sr secuenciación) y DNB (similitud con la cepa más cercana reconocida como <i>Streptococcus Lactarius</i>).	96 horas	9.5	-----	75%	Khamar <i>et al.</i> 2015
AVR (Acidificación, volatilización y recuperación)	Tratamiento de la solución mediante un circuito de acidificación utilizando NaHS, seguidamente se presenta la volatilización y procedieron a capturar el cianuro en una cámara de gases con NaOH produciendo NaCN.	2 horas	8.5-9.5	-NaHS. -NaOH.	32.7%	López <i>et al.</i> 2015
Adsorción con carbón activado	Adsorción del cianuro mediante carbón activado manteniendo la solución en agitación constante y llevada a incubadora a temperatura entre 20 y 60 ° C.	24 horas	8-12	-Carbón activado.	43.6%	Stavropoulos <i>et al.</i> 2015

3.5 COSTOS DE OPERACIÓN

La implementación de cualquier proceso eléctrico, incurre en costes debido a la demanda de energía eléctrica, lo que afecta a los costos de operación (Ghosh *et al.* 2011). Para el proceso EC, los costos de operación incluyen los costos de electrodos, energía eléctrica y productos químicos usados, así como, la mano de obra, mantenimiento y disposición de lodos (Palahouane *et al.* 2015).

En este estudio, los costos de operación del tratamiento EC utilizando como electrodo de sacrificio el Fe, fueron calculados para las condiciones óptimas de operación, basándonos en el consumo de electrodos, consumo de energía eléctrica y consumo de productos químicos. Teniendo en cuenta, que la energía necesaria para el tratamiento de EC es 3.73×10^{-3} kWh, dado el precio del kWh en Colombia (\$454.22, \$USD 0.15), el costo final de la energía eléctrica es \$1.69 para un volumen de solución (0.001 m^3), el equivalente a $1694.24 \text{ \$ m}^{-3}$ (\$USD 0.57). Con relación, al consumo de electrodo de Fe, se obtuvo que se disuelven 0.12 kg m^{-3} Fe, lo cual tiene un costo de $5032.60 \text{ \$ m}^{-3}$ (1.68 USD m^{-3}) y el consumo de productos químicos es $1.19 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ HCl al 37%, equivalente a $36 \text{ \$ m}^{-3}$ (0.01 USD m^{-3}). De esta forma, se obtuvo costos de operación de $6762.49 \text{ \$ m}^{-3}$ (2.26 USD m^{-3}).

4 CONCLUSIONES

El tratamiento por electrocoagulación en modo de flujo continuo para aguas residuales cargadas con cianuro generadas en el proceso de neutralización a pulpa de cianuración, es una alternativa prometedora en términos de eficiencia de remoción y costos de operación. En esta investigación, el proceso de EC removió metales pesados Cu, Cd, Pb, Zn y Ni además de cianuro, demostrado con la caracterización de lodos.

Este estudio demostró que la metodología de superficie de respuesta es un método adecuado para optimizar las condiciones de operación y maximizar la remoción de cianuro teniendo en consideración las combinaciones de los niveles de factores evaluados en el proceso. Las condiciones óptimas de operación encontradas fueron Distancia entre electrodos de 2.7 cm, Tiempo de retención hidráulico de 300.6 segundos y pH inicial de 10.99; bajo estas condiciones el porcentaje de remoción de CN^- predicho fue de 79.5%; utilizando como arreglo de electrodos ánodo-cátodo Fe-Al.

5 RECOMENDACIONES

- Evaluar el sistema de electrocoagulación con un sistema acoplado para obtener una eficiencia mayor a la obtenida.
- Implementar un sistema fotovoltaico para disminuir los costos de operación del sistema EC.

6 BIBLIOGRAFÍA

Acheampong, M. A., Adiyiah, J. y Okwaning A., E. D. 2013. Physico-chemical Characteristics of a Gold Mining Tailings Dam Wastewater. *Journal of Environmental Science and Engineering A* 2: 469-475.

Abu Bakar, A. F. 2013. Arsenic, Zinc, and Aluminium Removal from Gold Mine Wastewater Effluents and Accumulation by Submerged Aquatic Plants (*Cabomba piauhyensis*, *Egeriadensa*, and *Hydrilla verticillata*). *BioMedResearch International*, vol. 2013, Article ID 890803, (en línea), 7 pages, 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/890803>. Acceso: 5 de Abril (2015).

Akbal, F. y Camcı, S. 2011. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. En: *Elsevier Desalination* 269: 214–222.

Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Rasool Qtaishat, M, y Alkasrawi, M. 2015. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. En: *Elsevier Chemical Engineering Journal* 260:749–756.

APHA, AWWA, WEF. 2012. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association; 1360 pp. ISBN 978-087553-013-0

Arango, A. 2005. La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación. Vol. 2 (7): 49-56.

Arango, A. 2007. Diseño de una celda de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales de la industria láctea. En: REVISTA Universidad EAFIT. Vol. 43, No. 147, pp. 56-67.

Arango, A. 2012. Efectos del pH y la conductividad en la electrocoagulación de aguas residuales de la industria láctea. En: Producción + Limpia. Vol.7, No.1, pp 59-67.

Aristizábal, A. y Bermudez, M. 2007. Estudio de la factibilidad de un sistema de electrocoagulación para tratamiento de aguas procedentes de lavanderías industriales con fines de reuso. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín.

Aswathy, P., Gandhimathi, R., Ramesh, S. y Nidheesh, P. 2016. Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process. En: Elsevier Separation and Purification Technology 159:108–115.

Barbosa, A y Castro, I. 2012. Estudio catalítico comparativo de los sistemas TiO_2 y $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la degradación de cianuro en función del tipo de oxidante. En: Ingeniería y Ciencia. Vol 8, No.16, pp. 257–280.

Bedoya, J., Ardila, A. y Reyes, J. 2014. Evaluación de un humedal artificial de flujo subsuperficial en el tratamiento de las aguas residuales generadas en la Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, Colombia. En: Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Vol. 30, No.3, pp 275-283.

Daneshvar, N., Khataee, A., Amani, A. y Rasoulifard, M. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). En Elsevier Journal of Hazardous Materials 148:566–572.

Dash, R., Balomajumder, C. y Kumar, A. 2009 .Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. En: Elsevier Chemical Engineering Journal 146:408–413.

Defensoría del Pueblo de Colombia 2010. La Minería de Hecho en Colombia. Imprenta Nacional de Colombia, Bogotá D. C

El-Taweel, Y., Nassef, E., Elkheriany, I. y Sayed, D. 2015. Removal of Cr(VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. Egyptian Journal of Petroleum 24: 183–192.

Garcia, A., Martínez, V., Martínez, I., Almazán, P., Castañeda, M. y Linarea, I. 2015. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. En: Elsevier Fuel 149 (8): 46–54.

García, E., Marrugo, J., Pinedo, J. y Sánchez, J. 2014. Remoción de mercurio en agua residual minera por la técnica electrocoagulación. Memorias del II Seminario de Ciencias Ambientales Sue-Caribe & VII Seminario Internacional de Gestión Ambiental, Santa Marta, pp168-171.

Gatsios, E., Hahladakis, J. y Gidarakos, E. 2015. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. En: Elsevier Journal of Environmental Management 154 (10): 117-127.

Ghosh, D., Medhi, C. y Purkait, M. 2011. Techno-economic analysis for the electrocoagulation of fluoridecontaminated drinking water. En: Toxicological & Environmental Chemistry. Vol. 93. No.3. pp.424-437.

Jun, L., Yan, L., Mengxuan, Y., Xiaoyun, M. y Shengling L. 2015. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. En: Elsevier Chemical Engineering Journal 267:86-92.

Khaled, B., Wided, B., Béchir, H., Elimame, E., Mouna, L., y Zied, T. 2015. Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater. En: Arabian Journal of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>.

Khamar, Z., Makhdoumi-Kakhki, A. y Mahmudy Gharaie, M. 2015. Remediation of cyanide from the gold mine tailing pond by a novel bacterial co-culture. En: Elsevier International Biodeterioration & Biodegradation 99:123-128.

Khandegar, V. y Saroha, A. 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. En: Elsevier Journal of Environmental Management 128: 949-963.

Kobyas, M. y Demirbas, E. 2015. Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation. En: Journal of Water Process Engineering 8:64-74.

Kobyas, M., Genge, E. y Demirbas, E. 2016. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. En: Elsevier Chemical Engineering and Processing 101: 87-100.

Kumar, M., Ponselvan, F., Malviya, J., Srivastava, V., Mall, I., 2009. Treatment of biogas digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes. En: Elsevier Journal of Hazardous Materials 165:345-352.

Kuyucak, N. y Akcil, A. 2013. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. En: Elsevier Minerals Engineering 50-51:13-29.

Li-Chun, C. Wei-Lung, C. Cheng-Ping, C., Yi-Ming, K. y Chih-Ta, W. 2012. Application of response surface methodology for electrochemical destruction of cyanide. En: International Journal of Physical Sciences Vol. 7(44), pp. 5870-5877.

Malakootian, M., Mansoorian, H. y Moosazadeh, M. 2010. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. En: Elsevier Desalination 255: 67-71.

Montgomery, D. 2004. Diseño y Análisis de experimento. Segunda edición. Editorial Limusa Wiley, México. 692p.

Morales, B. y Acosta, G. 2010. Sistema de electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales galvánicas. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, Vol. 20 (1): 33-44.

Moussavi, G., Majidi, F. y Farzadkia, M. 2011. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. En: *Elsevier Desalination* 280 (6):127–133.

Nava-Alonso, Elorza-Rodríguez, Uribe-Salas y Pérez-Garibay (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de Metalurgia*, 43 (1) Enero-Febrero, 20-28, 2007. ISSN: 0034-8570

Ozyonar, F. y Karagozoglu, B. 2015. Treatment of pretreated coke wastewater by electrocoagulation and electrochemical peroxidation processes. En: *Elsevier Separation and Purification Technology*. 150:268–277.

Patil, Y.B. y Paknikar, K.M. 2000. Development of a process for biot detoxification of metal cyanides from waste waters. En: *Elsevier Process Biochemistry* 35:1139–1151.

Palahouane, B., Drouiche, N. Aoudj, S. y Bensadok, K. 2015. Cost-effective electrocoagulation process for the remediation of fluoride from pretreated photovoltaic wastewater. En: *Elsevier Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22:127–131.

Peña, J. 2003. Minería y Medio Ambiente en Colombia. Trabajo realizado para optar el título de Especialista en Gerencia del Medio Ambiente y Prevención de Desastres, Universidad Sergio Arboleda, Bogotá.

Prica, M., Adamovic, S., Dalmacija, B., Rajic, L., Trickovic, J., Rapajic, S. y Becelic-Tomin, M. 2015. The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. En: Process Safety and Environmental Protection 94: 262–273.

Quispe, L., Arteaga, M., Cárdenas, M., López, L., Santelices, C., Palenque, E. y Cabrera, S. 2011. Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂. En: Revista Boliviana de Química. Vol.28, No.2, pp 113-118.

Reda Yeddou, A., Chergui, S., Chergui, A., Halet, F., Hamza, A., Nadjemi, B., Ould-Dris, A. y Belkouch J. 2011. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon. En: Elsevier Minerals Engineering. Vol.24, No.8, pp 788–793.

República de Colombia, Ministerio de Minas y Energía. Unidad de Planeación Minero Energética. 2007. Producción más limpia en la minería del oro en Colombia: Mercurio, cianuro y otras sustancias. Bogotá: Unidad de Planeación Minero Energética. 64p.

Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. En: https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf. Acceso: 17 octubre de 2015.

Restrepo, A., Arango, A. y Garcés, L. (2006). La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. En: Producción + Limpia. Vol. 1, No. 2, pp58-77.

Sarabia, L. y Ortiz, M. 2009. Response Surface Methodology. En: Elsevier Chemical and Biochemical Data Analysis, 1:345–390.

Senturk, E. 2013. The treatment of zinc-cyanide electroplating rinse water using an electrocoagulation process. En: Water Science & Technology. Vol. 68, No.10, p2220-2227.

Silvestre, M., Vercher, F., Palacios, S., Arques, A., Amat, A y Añó, E. 2012. Solar photocatalytic detoxification of cyanide effluents from metal finishing industry. En: Tecnología de materiales. Vol 87, No 6. pp 698-706.

Staël, C., Díaz, J. y Cumbal, L. 2015. Remoción de cianuro y metales pesados empleando cloración alcalina y co-precipitación con cloruro férrico en relaves líquidos procedentes de plantas de beneficio del sector de Zaruma–Portovelo, El Oro, Ecuador. En: <https://www.researchgate.net/publication/277588762>. DOI:10.13140/RG.2.1.2465.5528.

Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V., Prakash Maran, J. 2013. Optimization of electrocoagulation process to treat biologically pretreated bagasse effluent. En: J. Serb. Chem. Soc. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC130408074T>.

Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V., Prakash Maran, J. 2015. Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction. En: Elsevier Renewable Energy 80:101-108.

Tezcan, U., Kandemir, A., Erginel, N. y Eren, S. 2014. Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of Response Surface Methodology. En: Elsevier Journal of Environmental Management 146:245-250.

Viloria, J. 2009. Economía y conflicto en el Cono Sur del Departamento de Bolívar. Documento sobre economía regional No 110. ISSN 1692-3715.

Yun, Z., Zhaokui, L., Xinyan, W., Xueli, G. y Congjie, G. (2015). The treatment of cyanide from gold mine effluent by a novel five-compartment electro dialysis. En Elsevier: Electrochimica Acta 169 (2015) 150–158.

Yunxiao, J. y Changhang Wu, W. 2011. Electrochemical Study on High Concentration Cyanide-contained Wastewater. En: Bioinformatics and Biomedical Engineering, <http://dx.doi.org/10.1109/icbbe.2011.5780817>.

WHO ECEH. 2000. Cyanide Use in the Mining Industry. Rome, Italy. <<http://www.who.it/docs/Water/cyanmin.htm>>.

ANEXOS

Anexo A. Costos de operación

Para calcular los costos de operación se hizo necesario calcular el consumo de electrodo, consumo de energía eléctrica y consumo de productos químicos.

➤ Consumo de Electrodo

Para calcular el consumo de electrodo de sacrificio (Fe) para 1L de agua residual tratada se implementó la siguiente ecuación:

$$ENC = \frac{I \times t \times M}{n \times F \times V}$$

Reemplazando;

$$ENC = \frac{1.4A \times 300s \times 0.05585kg \text{ mol}^{-1}}{2 \times 984887 \text{ mol}^{-1} \times 0.001m^3}$$

$$ENC = 0.12kg \text{ m}^{-3}$$

➤ Consumo de Energía Eléctrica

Para calcular el consumo de energía eléctrica para 1L de agua residual tratada se implementó la siguiente ecuación:

$$ELC = \frac{U \times I \times t}{V}$$

Reemplazando;

$$ELC = \frac{32V \times 1.4A \times 0.0833h}{0.001m^3 * 1000}$$

$$ELC = 3.73 \text{ kWh } m^{-3}$$

El consumo de energía eléctrica en términos de kWh, se calculó con base a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{U \times I \times t}{1000}$$

$$E = \frac{32 \text{ V} \times 1.4 \text{ A} \times 0.0833}{1000}$$

$$E = 3.73 \times 10^{-3} \text{ kWh}$$

➤ Consumo de Productos Químicos

Para calcular el consumo de HCl al 37% para un 1L de agua residual tratada se implementó la siguiente ecuación:

$$CHC = \frac{\text{kg de producto químico usado}}{V}$$

$$CHC = \frac{1.19 \times 10^{-6} \text{ kg}}{0.001 \text{ m}^3}$$

$$CHC = 1.19 \times 10^{-3} \text{ kg } m^{-3}$$

➤ Costos de Operación

Los costos de operación se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Costo de operación (Costo/m}^3) = aENC + bELC + cCHC$$

Dónde:

- a es el costo de los electrodos, como referencia se tomó el valor de $41983.36 \$ \text{kg}^{-1}$ de la Galvanicor, 2016.
- b corresponde al costo de la energía eléctrica, como referencia se tomó el valor de $\$454.22$ para 1 kWh de la electrificadora del Caribe, 2016.
- c es el costo de los productos químicos, como referencia se tomó el valor de $29956.9 \$ \text{kg}^{-1}$ HCl al 37% de Quiminet.com, 2016.

De esta forma, reemplazando;

$$\text{Costo de operación} = (41938.36 \$ \text{kg}^{-1}) \times (0.12 \text{kg m}^{-3}) + (454.22 \$ \text{kWh}^{-1}) \times (3.73 \text{kWh m}^{-3}) + (29956.9 \$ \text{kg}^{-1}) \times (1.19 \times 10^{-3} \text{kg m}^{-3})$$

$$\text{Costo de operación} = 6762.49 \$ \text{m}^{-3}$$

$$\text{Costo de operación} = 2.26 \text{USD m}^{-3}$$

Para la conversión de Pesos a Dólar se tomó el valor de que un (1) USD equivale a $\$2995.69$ (Banco de la Republica, 2016. Visto el 19 de Abril de 2016. <http://www.banrep.gov.co/es/tasas-cambio-mundo>).

Anexo B. Registro Fotográfico



Foto 1. Sistema de EC modo de flujo continuo. *Tomado de: Autor 2016*



Foto 2. Espectrómetro modelo iCE 3000 Series de marca Thermo Scientific. *Tomado de: Autor 2016*

Anexo B. Registro Fotográfico



Foto 3. Medición de CN^- mediante el electrodo de ión selectivo. *Tomado de: Autor 2016*



Foto 4. pHmetro HANNA HI 9126. *Tomado de: Autor 2016*