

Aplicación del permanganato potásico para la eliminación de cianuros de cobre en aguas residuales de la planta de lixiviación en una mina de oro (I)^(*)

J.P. Sancho^{1*}, B. Fernández^{*}, J. Ayala^{*}, M.P. García^{*} y A. Lavandeira^{**}

Resumen

La utilización de cianuro en las industrias químicas e hidrometalúrgicas ha supuesto la aparición de un importante problema medioambiental debido a su elevada toxicidad. Las aguas residuales generadas en estas empresas resultan peligrosas para el medio ambiente por lo que deben de ser gestionadas adecuadamente. Para ello, se tratan con procesos de detoxificación y se acumulan en balsas de contención impermeabilizadas donde pueden ser causa de desastres medioambientales. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en ensayos realizados en laboratorio y que demuestran la eficacia del permanganato potásico como agente oxidante de aguas residuales cianuradas, procedentes de una planta hidrometalúrgica de oro. En el proceso desarrollado se consigue la destrucción de los complejos cianurados de cobre presentes en solución y la posterior eliminación del metal por precipitación como hidróxido.

Palabras clave

Cianuro; Hidrometalurgia; Oro; Permanganato potásico; Cianuro de cobre.

Uses of the potassium permanganate to eliminate copper cyanide from waste water resulting from a lixiviation plant in a gold mine (I)

Abstract

The use of cyanide in the hydrometallurgical and chemical industries has led to the emergence of a major environmental problem due to its high toxicity. The wastewater generated at these plants is hazardous to the environment and therefore must be managed properly. For this purpose, they undergo detoxification processes after lodes from the plant are accumulated in waste-resistant containment ponds that must be waterproof to prevent environmental disasters from leakages or massive flood. This work shows the results obtained in laboratory tests carried out with plant waters and demonstrates the efficacy of potassium permanganate as an oxidant of cyanide wastewater from a gold hydrometallurgical plant. In the process the destruction of the copper cyanide complexes in solution is achieved and copper metal ions are eliminated through precipitation mostly as hydroxide.

Keywords

Cyanide; Hydrometallurgy; Gold; Potassium permanganate; Copper cyanide.

1. INTRODUCCIÓN

Los cianuros alcalinos son compuestos utilizados, con cierta frecuencia, por la industria química debido a su composición de carbono, nitrógeno y un alcalino (Na, K), elementos comunes, y a la facilidad con la cual reaccionan con los metales formando iones complejos muy solubles en soluciones acuosas. Anualmente, se utilizan más de un millón de toneladas de cianuro de las cuales cerca del 20 % se emplean en aplicaciones mineras en todo el mundo, principalmente, para la hidrometalurgia del oro^[1].

El proceso metalúrgico para la obtención de dicho metal a partir de su mena que, normalmente, utiliza cianuro como complejante y disolvente del oro, produce elevados vertidos de lodos y aguas cianuradas que constituyen un grave peligro medioambiental. A pesar de dicho problema y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes^[2-5], actualmente, se sigue utilizando la cianuración, ampliamente, debido a su bajo costo, eficacia y simplicidad.

Los compuestos cianurados residuales generados en el proceso son subproductos que tienen el potencial

^(*) Trabajo recibido el día 3 de noviembre de 2008 y aceptado en su forma final el día 10 de junio de 2009.

* E.T.S.I.M.O. Independencia, 13 Oviedo, España.

** Río Narcea Gold Mines, S.A.

de influir negativamente en los suelos y en las aguas, tanto superficiales como subterráneas, así como en los seres vivos, por ser potentes inhibidores del metabolismo. Se les clasifica como cianuro libre, cianuro débilmente complejo (WAD) y cianuro fuertemente complejo (SAD). Juntos constituyen el denominado "cianuro total" [6 y 7].

Los límites actuales permitidos de concentración del cianuro en los efluentes varían desde 0,2 mg/l de cianuro para el agua potable que imponen US Environmental Protection Agency (EPA) y SEMARNAT en México, a valores de 0,01 mg/l para aguas de superficie y de 0,5 mg/l para alcantarillado en las regulaciones alemanas y suizas^[8] o valores de 50 g/l para las aguas embotelladas destinadas a consumo humano en la CEE^[9]. Tras los últimos desastres acaecidos en el año 2000 por derrames a cauces públicos (Baia Mare (Rumanía) y Tolutuma (Nueva Guinea Papúa)) y en vista de los datos anteriormente indicados, la recuperación y/o destrucción del cianuro es necesaria para poder mantener las concentraciones de este tóxico dentro de los límites legales. Con el fin de alcanzar los valores de seguridad (0,2 mg/l), se han desarrollado distintos procesos para disminuir su concentración en los efluentes residuales de las empresas antes de ser acumulados en balsas de contención impermeabilizadas. Los principales métodos empleados, degradación natural, oxidación química, precipitación y biodegradación, presentan distintos niveles de efectividad, aunque ninguno de ellos, por sí solo, permite alcanzar el 100 % de eliminación. Por otra parte, aquellos procesos que permiten obtener los mejores resultados, como es el caso del proceso de destrucción del cianuro con SO₂, implican un elevado coste económico para las empresas que los implantan, tanto en inversiones como en el coste de operación, siendo necesario, en ocasiones, duplicar las instalaciones para alcanzar los límites de destrucción requeridos, por lo que continúa en aumento la investigación hacia el desarrollo de nuevas alternativas^[10-15].

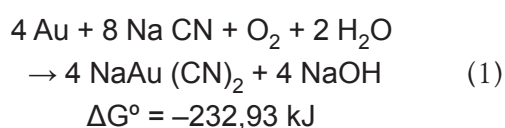
Siguiendo esta línea, se ha desarrollado este trabajo en el que se investigó la aplicación del permanganato potásico como oxidante de los distintos compuestos cianurados presentes en los efluentes residuales de una empresa minero-metalúrgica aurífera asturiana. El reactivo propuesto es económico y de fácil manejo y ha sido ampliamente empleado como oxidante en el tratamiento de aguas, si bien no se había utilizado para la detoxificación de aguas cianuradas de mina. Su empleo en este trabajo ha permitido obtener reducciones de toxicidad muy elevadas, especialmente en el caso de los cianuros de cobre, y la eliminación del metal por precipitación principalmente como hidróxido.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Aguas residuales

Las aguas estudiadas en este trabajo procedían de la planta de tratamiento "El Valle" que la empresa Río Narcea Gold Mines, S.A. poseía en el concejo de Belmonte de Miranda (Asturias) y que actualmente pertenece a la empresa Kimbauri.

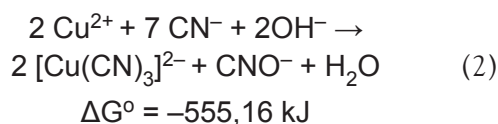
Dichas aguas eran generadas durante el proceso de cianuración CIL (*Carbon In Pulp*), que se aplicaba para la recuperación de los metales preciosos de granulometría muy fina en la mena, siguiendo la ecuación de Elsner (1846) (Ec. 1):



El tanque de lixiviación del proceso recibía, además de la pulpa del mineral molido espesada al 40 %, flujos residuales de la planta como el electrolito agotado o residuos del proceso de detoxificación del cianuro. Para el proceso se añadían, también, lechada de cal para ajustar el pH en valores de 10,5-11,0, evitando de este modo el problema de un excesivo consumo de cianuro debido a la presencia de cianicidas, y solución de cianuro para mantener la concentración en unos 0,500 g/l (500 ppm), necesaria para la disolución del oro con una adecuada cinética^[16]. Tras cuatro horas de permanencia en el tanque, la pulpa era transferida mediante un canal a un circuito formado por 5 tanques consecutivos de cianuración/adsorción con carbón activado en suspensión para la lixiviación y adsorción del oro. Para cumplir con la legislación actual sobre vertidos de cianuros, la pulpa residual del último tanque, pasaba a un tanque de detoxificación con anhídrido sulfuroso líquido, utilizando tecnología INCO, antes de su envío a la Presa de Residuos y su posterior recirculación como agua de proceso para la planta.

Las aguas con las que se desarrolló este trabajo fueron recogidas directamente del agua de proceso (A.P.) de la planta de tratamiento, así como de los drenajes superior (D.S.) e inferior (D.I.) de la balsa de almacenamiento. Los análisis de los metales comunes del agua, en partes por millón, arrojaron valores similares para los tres tipos de agua estudiada (Zn: 0,10; Cd: 0,04; Co: 0,20; Na: 600; K: 26; Ca: 65; Ni: 0,00) presentando un mismo pH de 8,6. La diferencia más significativa se encontró en el valor correspondiente al cobre presente en solución, variando desde valores de 2-5 ppm y 90-190 ppm para el agua de los drenajes inferior y superior, respectivamente, de la balsa y de 40-80 ppm para el agua de proceso.

Dicho cobre formaba parte de complejos cianurados cuprosos solubles, generados durante el proceso de cianuración $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ [17-19]. Según G. C. Lukey *et al.*, "la presencia de una u otra especie va a depender del pH, de la temperatura, de la concentración de Cl^- en solución, así como de las concentración total de cobre y cianuro presente" [20 y 21]. Como se puede observar, en la figura 1, dadas las condiciones de lixiviación llevadas a cabo en la planta "El Valle" (pH elevado y altas concentraciones de cianuro), el cobre en solución se encuentra, principalmente, en forma de $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, aunque reacciones de disociación pueden producir los otros complejos descritos más arriba [22].



Por otra parte, la lixiviación de menas que contienen minerales de sulfuro de cobre, como ocurre en este caso, produce una elevada concentración de tio-cianatos (SCN^-) [15].

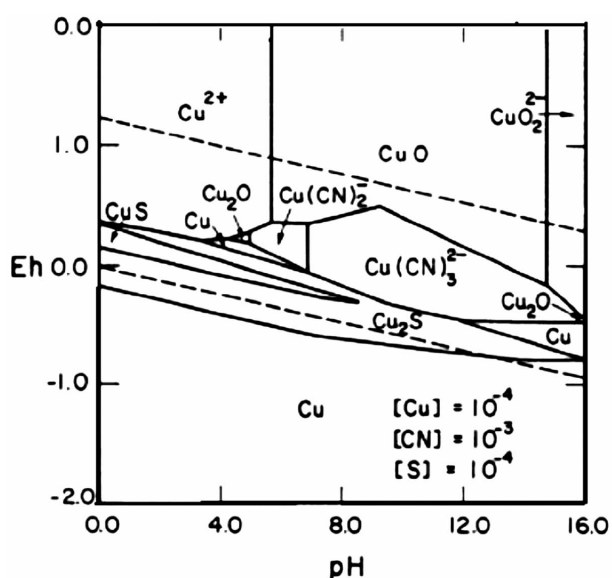
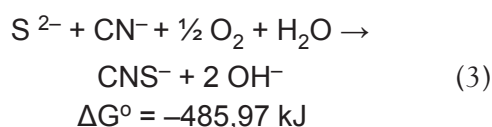


Figura 1. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S-CN- H_2O a 25 °C (Marsden and House, 1992) [28].

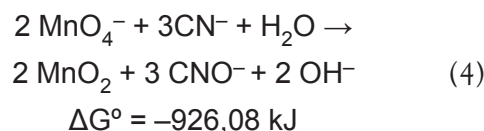
Figure 1. Eh-pH diagram for Cu-S-CN- H_2O system to 25 °C C (Marsden and House, 1992) [28].

En el caso concreto del agua estudiada, esta concentración superaba las 500 ppm de media. Aunque la EPA no lo considera peligroso sí resulta fitotóxico en elevadas concentraciones, además de influir muy negativamente en todos los procesos de detoxificación con oxidantes por provocar un mayor consumo de reactivos [20].

2.2. Permanganato potásico

El permanganato potásico, conocido como oxidante desde hace muchos años, se aplica, cada vez más, al tratamiento del agua, aguas corrientes y las de uso doméstico, aprovechando su poder oxidante y sus propiedades biocidas y algicidas [11]. Una de las mayores ventajas que presenta como oxidante reside en su fácil manejo, preparación de soluciones y dosificación.

En el proceso de oxidación del cianuro con permanganato, el pH al que se realiza la reacción influye, enormemente, en la tasa de oxidación de los iones cianuro [12]. Para lograr una reacción de oxidación eficaz y segura los ensayos se realizaron en condiciones fuertemente alcalinas (pH 12-14), añadiendo cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en concentraciones superiores a 1,8 g/l, según la ecuación (4)



Como se observa en la figura 2, aunque la reducción del permanganato se puede medir en un rango de valores que varía entre 6 y 14, para valores de pH entre 6 y 12 la oxidación genera productos altamente tóxicos [23-24].

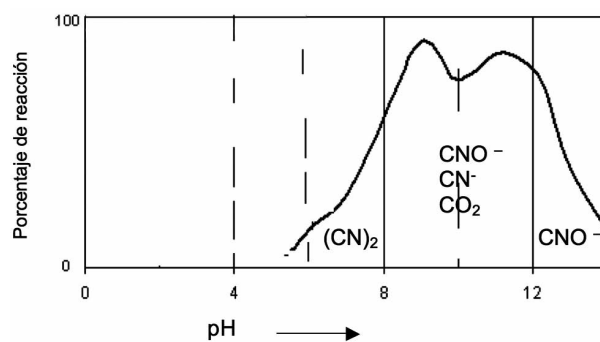


Figura 2. Variación de la proporción de permanganato en solución, con el pH.

Figure 2. Variation of the proportion of permanganate in solution, with the pH.

Una vez, el complejo cianurado de cobre presente en solución está disociado, el ión metálico queda libre precipitando como un hidróxido/óxido insoluble^[25 y 26], gracias a la elevada alcalinidad que presenta la solución y favorecido por la acción del dióxido de manganeso como coagulante-floculante.

2.3. Métodos de análisis

Como método de análisis se adoptó: la determinación del cobre en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica y para la determinación de los cianuros WAD (Weak Acid Dissociable), al que pertenece el cianuro de cobre presente en las aguas estudiadas, se utilizó colorimetría, utilizando ácido pícrico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron varios ensayos, con aguas residuales de la instalación minera, para calcular las condiciones óptimas de tratamiento. En un primer momento, se trataron aguas que procedían de los drenajes superior (D.S.) e inferior (D.I.) de la balsa de contención y, posteriormente, se trabajó en instalaciones de la propia planta, con agua de proceso (A.P.), para garantizar la calidad de las muestras recogidas.

3.1. Ensayos con aguas de los drenajes superior (D.S.) e inferior (D.I.) de la balsa de contención

Se realizaron ensayos con muestras de 50 ml de agua de proceso y de los drenajes superior e inferior de la balsa a las que se les elevó el pH a 12, mediante cal, para evitar el desprendimiento de ácido cianhídrico. Una vez estabilizado el pH se añadieron distintas cantidades de permanganato sometiendo a las muestras a agitación magnética durante 20 min antes de proceder a su filtrado y posterior análisis. En la tabla I se presentan los resultados de detoxificación obtenidos. Los distintos compuestos cianurados presentes en solución sufren evolución, tanto en el tiempo como ante cambios de temperatura y luz, por lo que para interpretar el descenso en el contenido de cianuro y cobre, obtenido en todas las muestras, se realizaron nuevos ensayos en dependencias de la propia empresa con mayores volúmenes de agua y muestras más recientes.

3.2. Experimentación en la planta de tratamiento “El Valle”

Se realizaron ensayos de laboratorio, en paralelo, con volúmenes de cuatro litros de agua de proceso de la

Tabla I. Resultados del tratamiento de las aguas del Drenaje Superior (D.S.) y del Drenaje Inferior (D.I.) con distintas cantidades de permanganato potásico.

Table I. Results of the treatment of the waters of the Upper Drainage (U.D.) and of the Low Drainage (L.D.) with different quantities of potassium permanganate.

50 ml muestra	Cu inicial ppm	KMnO ₄ 5 %ml	Cu final ppml	CN ⁻ inicial ppm	CN ⁻ final ppm	
D.I.	28	0,005	0,22	25,6	16,6	
		0,010	1,83		16,6	
		0,10	0,46		1,6	
		0,15	0,08		0,5	
		0,005	0,03		1,39	
		0,010	0,10		1,38	
D.S.	1,05	0,10	0	2,3	0,05	
		0,15	0,05		0,10	
		0,005	18		14	12,83
		0,010	10,6			11,7
		0,10	2,17			9
		0,15	1,3			0,5
0,005	14,8	11,8				
0,010	9,22	10,6				
D.S.	20	0,10	2,17	13	0,01	
		0,15	1,3		0,03	

planta. Para ello, se instalaron dos reactores de acero inoxidable, con tres placas deflectoras cada uno y con un sistema de agitación individual formado por una doble hélice vertical con tres palas inclinadas por cada hélice y adosados a un grupo motor de agitación variable.

Como en los ensayos anteriores, para subir el pH de la solución, se añadió cal hasta alcanzar un valor de pH de 12 y, posteriormente, se adicionaron distintas cantidades de permanganato potásico.

3.2.1. Efecto del permanganato frente a soluciones con concentraciones bajas en cianuro y cobre

En la figura 3, se recogen los datos de los ensayos realizados con un agua de concentración inicial baja en cianuro y cobre: 15 y 24,1 ppm, respectivamente. A medida que se aumenta el permanganato potásico añadido, los porcentajes de cianuro destruido aumentan, permaneciendo sólo un pequeño resto en

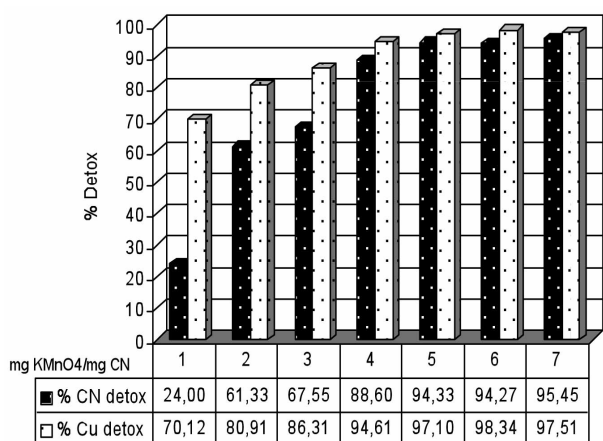
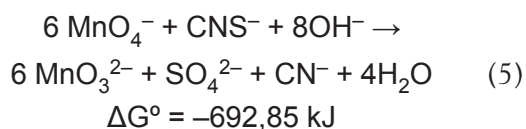


Figura 3. Porcentajes de cobre y de cianuro detoxificados de un agua de proceso con contaminación inicial baja (24,1 y 15 ppm, respectivamente) por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.

Figure. 3. Percentages of copper and cyanide eliminated of a water process with low concentration in copper and cyanide (24.1 and 15 ppm), by reaction with different quantities of potassium permanganate.

solución. Dicho resto procede, bien de trazas de diversos cianuros de otros metales pesados que no son atacados por el permanganato potásico o bien de la destrucción de los tiocianatos presentes que, en su degradación, generan nuevos iones cianuro según la ecuación (5). (Los análisis realizados al agua de proceso para la determinación del contenido en tiocianatos arrojaron valores superiores a 500 ppm. Después del tratamiento, dichos valores descendían a niveles de 200-300 ppm. Actualmente, la presencia tan elevada de tiocianatos en solución es una vía abierta de investigación.)



Para el caso del cobre, la eliminación alcanza valores que superan el 97 %. Los pequeños residuos de cobre que persisten en solución pueden asociarse bien a cobre coloidal (hidróxido de metal precipitado o CuO [20, 25 y 26]) o bien a una pequeña redisolución del cobre debido a la generación de nuevos cianuros como consecuencia del ataque de los sulfocianuros por parte del permanganato (Ec. (5)).

En la figura 4, los ensayos recogidos corresponden a resultados obtenidos a partir de agua de pro-

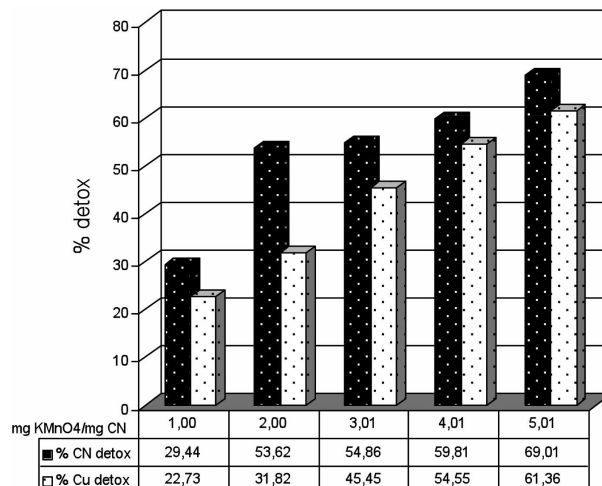


Figura 4. Porcentajes de cobre y de cianuro detoxificados de un agua de proceso con contaminación muy baja en cobre y cianuro (2,20 y 1,94 ppm, respectivamente), por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.

Figure 4. Percentages of copper and cyanide eliminated of a water process with very low concentration in copper and cyanide (2.20 y 1.94 ppm), by reaction with different quantities of potassium permanganate.

ceso con una concentración inicial de 1,94 ppm y 2,20 ppm de cianuro y cobre, respectivamente.

En este caso existe un mayor porcentaje de eliminación de cianuro en comparación al cobre. Las bajas eliminaciones de ambos productos, que apenas superan el 60 %, indican la presencia de reacciones secundarias del permanganato con el sulfocianuro generándose nuevos iones cianuro en solución, así como pequeñas redisoluciones del cobre, presencia de cobres coloidales y de otros cianuros WAD. Aunque quedan unos restos de los contaminantes, los valores están muy por debajo de los límites de seguridad en aguas para envío a cauce público.

3.2.2. Efecto del permanganato frente a soluciones con concentraciones altas de cianuro y cobre

Se realizaron ensayos con agua procedente del tanque CIL de la planta de tratamiento, que presenta unas concentraciones de cobre y cianuro de 160 y 312 ppm, respectivamente. En la figura 5, se observa cómo los resultados de eliminación se aproximan al 100 % tanto para el cianuro como para el cobre.

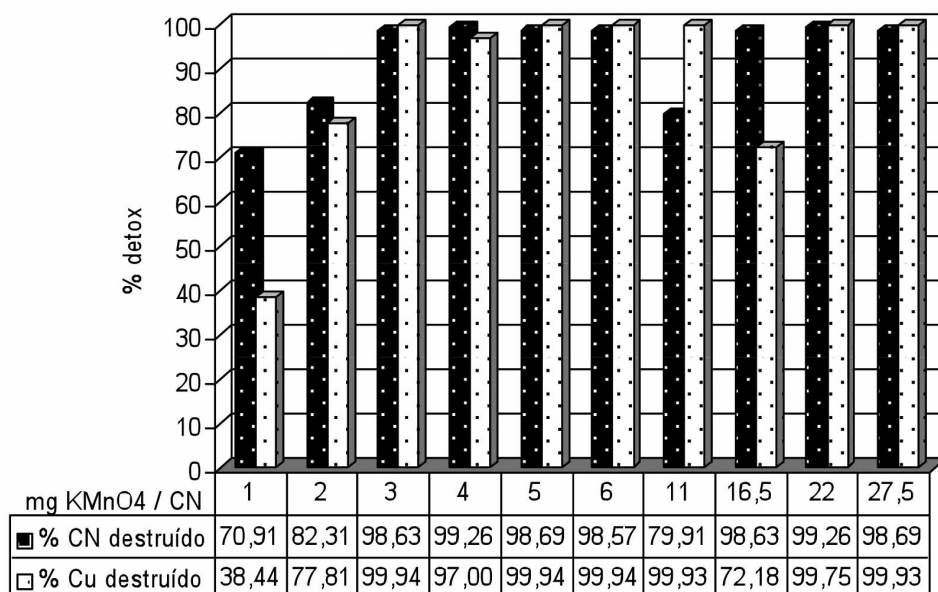


Figura 5. Porcentajes de cobre y de cianuro detoxificados de un agua procedente del tanque CIL, muy contaminada, (160 y 312 ppm, respectivamente) por reacción con distintas cantidades de permanganato potásico añadidas.

Figure 5. Percentages of copper and cyanide eliminated of a water proceeding from the CIL tank, with a high concentration in copper and cyanide (160 y 312 ppm), by reaction with different quantities of potassium permanganate.

3.2.3. Efecto del cobre como catalizador

El cobre Cu⁺⁺ resulta un excelente catalizador para la reacción de destrucción de los cianuros, ayudando, además, a la floculación y posterior decantación del depósito de metal formado^[24]. En la figura 6, se representan los resultados obtenidos en ensayos catalizados, realizados con un agua de concentración inicial en CN⁻ de 38,4 ppm y de 61,5 ppm de cobre, a la que se le añadió permanganato potásico en una relación de 5,33 mg de KMnO₄ por cada mg de CN⁻, cantidad que se ha demostrado óptima. La reacción de destrucción se catalizó con 10, 30 y 60 mg de sulfato de cobre por cada 4 l de muestra del agua de proceso (25, 75 y 150 ppm), siguiendo pautas prácticas^[24].

Tras 15 min de iniciado el ensayo, todas las reacciones estudiadas se estabilizan por lo que, en las circunstancias concretas de la planta, añadir una cantidad adicional de cobre como sulfato sólo implicaría una mayor concentración del metal pesado en solución. Por otra parte, el sulfato de cobre no es atacado por el permanganato, quedando en solución.

En la figura 7, se observan los resultados de detoxificación del cianuro, obtenidos en el tiempo a igualdad del resto de los parámetros, con 100 y 1.000 ppm de catalizador. Se utilizaron 3,92 mg de permanganato potásico por cada mg de CN⁻ inicial, obteniéndose

resultados muy similares para ambas cantidades de catalizador utilizadas.

3.2.4. Evolución en el tiempo del agua tratada con permanganato potásico

Se trabajó con un agua con una concentración inicial de 24,5 ppm de CN⁻ y de 38,9 ppm de cobre, a la que se le añadieron 3,92 ml de KMnO₄ (relación en peso CN⁻/KMnO₄ ≈ 1). La mezcla se mantuvo en agitación durante los 30 min anteriores a comenzar la toma de muestras, para comprobar la evolución, en el tiempo, que sufre el agua una vez tratada con permanganato potásico.

En la figura 8, se observa cómo se produce una ligera disminución en los contenidos de cobre y cianuro durante las primeras 5 h para, posteriormente, experimentar un ascenso que, en el caso del cianuro, llega a rozar el valor inicial una vez transcurridas 25 h.

Estas variaciones en las concentraciones son debidas tanto a la agitación a la que se somete la muestra durante todo el experimento, que favorece la oxidación de la solución, así como al hecho de que las muestras permanecen durante todo el proceso en contacto con la luz solar favoreciéndose, con todo ello, la degradación

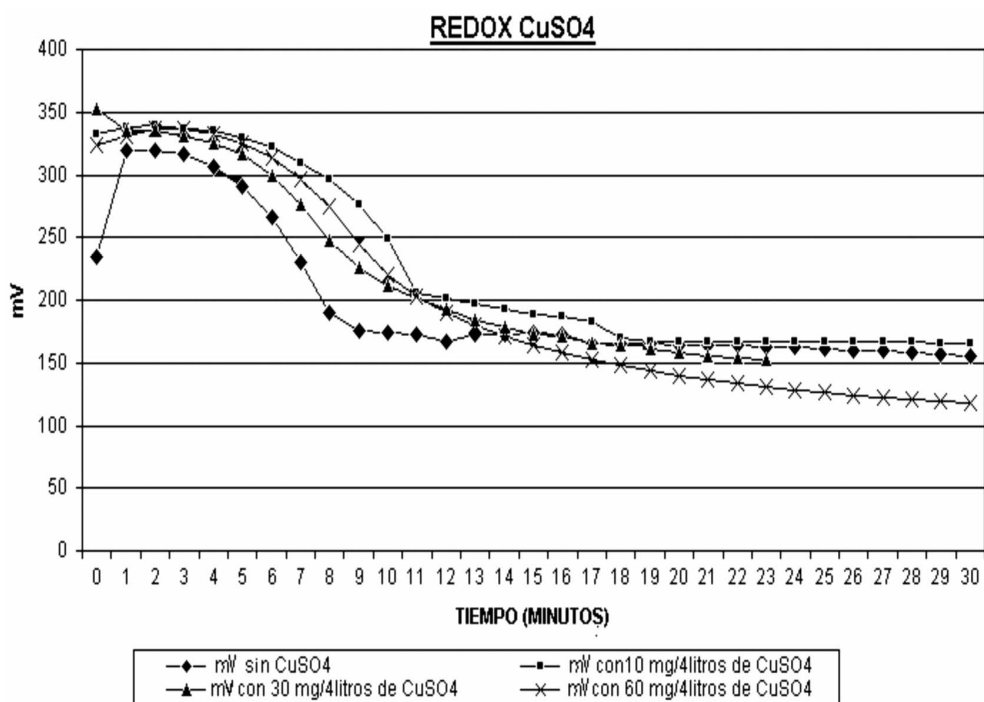


Figura 6. mV redox en función del tiempo para distintas cantidades de catalizador añadidos a la solución.

Figure 6. mV redox vs. time for different quantities of catalyst added to the solution.

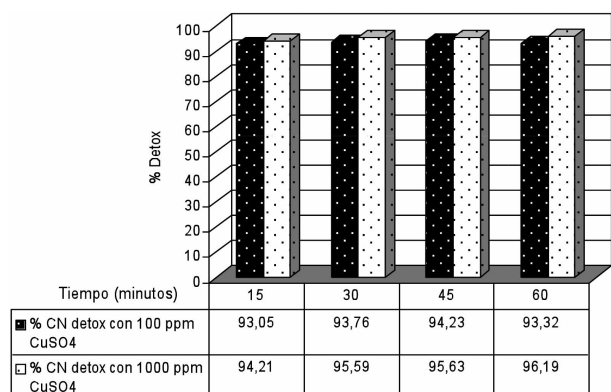


Figura 7. Porcentajes de cobre y de cianuro detoxificados en el tiempo de un agua catalizada con 100 y 1.000 p.m. de CuSO₄, respectivamente y a la que se le añade KMnO₄ en una relación de 3,92 mg por cada mg de CN inicial.

Figure 7. Percentages of copper and cyanide eliminated vs time of a water catalyzed with 100 and 1,000 ppm of CuSO₄, respectively and with 3.92 mg of KMnO₄ per mg of initial CN.

natural, tanto de los cianuros residuales como de los tiocianatos presentes en solución^[27].

Con respecto al cobre, permanece en solución una concentración bastante regular de dicho metal. Las variaciones que se aprecian son debidas, como ya se apuntó, a pequeñas redisoluciones del cobre depositado que podrían subsanarse con una eliminación del depósito formado.

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre la efectividad del uso del permanganato potásico como oxidante de complejos cianurados, preferentemente de cobre, en aguas contaminadas de plantas hidrometalúrgicas, ha permitido obtener niveles altos de eliminación de este complejo, tanto para tasas altas como para niveles bajos de concentración.

A partir de relaciones de detoxificación en peso de permanganato a cianuro, de 5 a 1, se alcanzan reducciones del 95 %, lo que permite obtener un agua apta bien para recircular a planta o bien para envío a cauce público, en los niveles de la planta estudiada, tras una dilución que permita el descenso del pH.

Como medida de seguridad, para evitar la formación de subproductos tóxicos no deseados, (CN⁻, (CN)₂), se ha demostrado que el proceso debe de

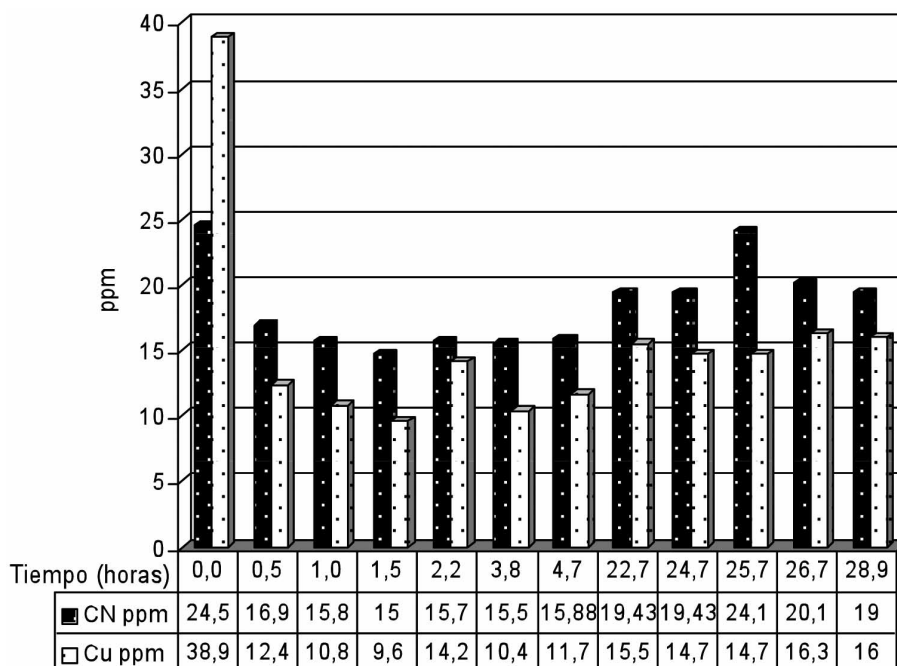


Figura 8. Evolución en el tiempo del CN y Cu presentes en un agua tratada con una relación en peso de permanganato a cianuro inicial igual a 1.

Figure 8. Evolution vs time of the CN and Cu present in a water treated with a relation in weight of permanganate to initial cyanide equal to 1.

realizarse a valores de pH fuertemente básicos, del orden de 12, consiguiendo esta alcalinidad mediante el empleo de lechada de cal, que favorecerá, además, la coagulación del precipitado formado.

Tanto en los ensayos realizados en laboratorio como en la bibliografía consultada se observa que la reacción de oxidación del complejo cianurado es muy rápida, (15-20 min) y aunque puede ser catalizada mediante la presencia de pequeñas concentraciones de Cu^{2+} en solución, en las aguas estudiadas en este trabajo, dicho ión existe en cantidad suficiente en la solución de planta, no siendo precisa su adición.

Los análisis realizados al agua una vez tratada no arrojan valores de manganeso en solución aunque sí presentan trazas, tanto de cobre como de cianuro. Dichas concentraciones residuales son debidas a reacciones secundarias que tienen lugar, siendo la más importante la debida a la descomposición que sufren los sulfocianuros por reacción con el permanganato potásico, provocando la generación de nuevos iones cianuro. Para el caso concreto del cobre, aparece por pequeñas redisoluciones debidas a la gran avidéz del cianuro por el metal, y como cobre (metal, óxido, hidróxido) coloidal. Estos pequeños restos de contaminación no resultan peligrosos ya que la luz ultravioleta y la propia aireación de la muestra ayudan a la destrucción de este cianuro residual.

Finalmente, y una vez demostrado la efectividad del proceso en el laboratorio, se comenzó el diseño de una planta piloto para estudiar la viabilidad del proceso en continuo.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la compañía Río Nacea Gold Mines, S.A. por financiar y facilitar la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] F. Habashi, C.I.M. *Bulletin* 80 (1987) 108-114.
- [2] P. Navarro, C. Vargas, R. Alvarez y F.J. Alguacil, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 12-20.
- [3] P. Navarro, C. Vargas, F.J. Alguacil y R. Alvarez, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 69-73.
- [4] J.J. Yáñez-Traslaviña, M.A. Vargas-Avila, I.H. García-Páez y J.E. Pedraza-Rosas, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 116-125.
- [5] L. Chacón, F. Ruiz y R. Zapico, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 390-394.

- [6] F. Nava-Alonso, E. Elorza-Rodríguez, A. Uribe-Salas y R. Pérez-Garibay, *Rev. Metal. Madrid* 43(2007) 20-28.
- [7] J.S. Scott y J. Ingles, *Canadian Mineral Processors Thirteenth Annual Meeting*, Ottawa, Canadá, The Canadian Mineral Processors Society (Eds.), Ottawa, Canadá, 1981, pp. 380-418.
- [8] J.D. Desai, C. Ramakrishna, P.S. Patel y S.K. Awasthi, *Chemical Engineering World XXXIII* (6), EXICOM, India Pvt Ltd (Eds.), Mumbai, India (1998) pp. 115-121.
- [9] Diario Oficial de las Comunidades Europeas, L 330, 5/12/1998, Directiva 98/83/Ce del Consejo, 3/11/1998.
- [10] B. Fernández, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2007
- [11] R.R. Dash, A. Gaur y Ch. Balomajumder. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1-11.
- [12] R.R. Dash, Ch. Balomajumder y A. Kumar. *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 387-396.
- [13] T.I. Mudder y M. Botz, *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 4 (2004) 100-110.
- [14] J.P. Sancho, B. Fernandez y F. Bellón, *Int. Mine Water Cong.*, J. Loredó & F. Pendás (Eds.), Oviedo, España, 2005, pp. 413-417.
- [15] A. Akcil, *Biotechnol. Adv.* 21 (2003) 501-511.
- [16] A. Ballester, J. Sancho y L. F. Verdeja, *Metalurgia Extractiva. Fundamentos*, Ed. Síntesis, S.A., 2000, pp. 1-512.
- [17] A.G. Sharpe, *Academic Press*, (Eds.), New York, EE. UU., 1976, pp. 1-300.
- [18] J.H. Baxendale and D.T. Westcott, *J. Chem. Soc.* (1959) 2.347-2.351.
- [19] G. Handbuch, *Cu [B] 60*, Verlag Chemie, Ed., Frankfurt, Alemania, 1965. 1-1.147.
- [20] T. Tran, K. Fernando, K Lee y F. Lucien, *Annual Meeting of TMS, The Mineral Metals & Materials Society*, Ed., New Orleans, Louisiana, EE. UU., 2001, pp. 289-302.
- [21] G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, S.T. Huntington, R.L. Chowdhury y D.C. Shallcross, *Hydrometallurgy* 53 (1999) 233-244.
- [22] T. Xue, V.S.T. Ciminelli y K. Osseo-Asare, *Precious Metals Mining, Extraction and Processing*, AIME (Eds.), Warrendale, PA, New York, EE. UU., 1984, pp. 283-297.
- [23] Carus Chemical Company. Cairox
- [24] P. Vella, *Sixth Int. Symp. Chemical Oxidation*, Technomic (Eds.), Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, EE. UU., 1996, pp. 28-30.
- [25] K.L. Rees y J.S.J. Van Deventer, *Miner. Eng.* 12 (1999) 877-892.
- [26] M. Pourbaix, *Atlas D'équilibres Électrochimiques*, Ed. Gauthier-Villars, París, Francia, 1963, pp. 1-644.
- [27] T.I. Mudder, *The Cyanide Monograph Mining Journal Books*, The Mining Journal Ltd., Ed., Londres, Inglaterra, 1988, pp. 329-353.
- [28] J. Marsden y I. House, *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood, Ed., Chichester, Inglaterra, 1992, pp. 309-378.