



UNIVERSIDAD NACIONAL "PEDRO RUIZ GALLO"



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS ALIMENTARIAS**

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Efecto del pH y el tiempo de retención
hidráulica durante la biodegradación de
cianuro empleando Pseudomonas
inmovilizadas en un biofiltro.**

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTADO POR LAS BACHILLERES:

**Bach.: Coronado Cumpa Monica
Bach: Vargas Santa Cruz Liliana Rosallin**

**ASESOR:
ING. MSC. Pedro Iván Coronado Zuloeta**

**LAMBAYEQUE – PERÚ
2018**



UNIVERSIDAD NACIONAL "PEDRO RUIZ GALLO"



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Efecto del pH y el tiempo de retención
hidráulica durante la biodegradación decianuro
empleando Pseudomonas inmovilizadas en un
biofiltro.**

TESIS

SUSTENTADA Y APROBADA POR EL SIGUIENTE JURADO:

Ing. MSc. Rubén Enrique Vargas Lindo
PRESIDENTE

Ing. MSc. Juan Carlos Díaz Visitación
SECRETARIO

Ing. Dr. Jaime Lucho Cieza Sánchez
VOCAL

Ing. MSc. Iván Pedro Coronado Zuloeta
ASESOR

LAMBAYEQUE – PERU
2018

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a Dios, que es el soporte principal en nuestras vidas.
A nuestros padres y familia que con su ayuda desinteresada y constante apoyo nos han permitido poder lograr esta meta.

A nuestro asesor, maestros y técnicos de laboratorio de la facultad de Ingeniería química e industrias alimentarias de nuestra prestigiosa universidad.

Y a todas personas que siempre nos han apoyado constantemente.

AGRADECIMIENTO

La realización de nuestra tesis fue sin duda una gama de experiencias que no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas a las que nos gustaría expresar, nuestro más profundo agradecimiento.

En primer lugar agradecer sinceramente a nuestro asesor de Tesis, Ing. Msc. Pedro Iván Coronado Zuloeta, por su esfuerzo y dedicación.

También, quiero manifestar mi reconocimiento a todo el personal en general del Departamento de la FIQIA y todas las personas que en uno u otro momento mostraron su ayuda de manera desinteresada. Quiero agradecer muy especialmente, a Don Floriano, por su ayuda en los ensayos de laboratorio para hacer realidad este trabajo, pero sobre todo, por el trato tan entrañable que nos ha dispensado siempre que lo necesitamos, haciéndonos sentir que siempre podíamos contar con él.

Por último desde lo más profundo de nuestros corazones, queremos agradecer a nuestra familia por todo el amor, apoyo y comprensión que nos han brindado. Y muy especialmente a nuestros padres, a quien dedicamos esta tesis que es un logro más que se lleva a cabo, y sin lugar a dudas ha sido en gran parte gracias a ellos, por su apoyo, compañía y amor.

ÍNDICE

Pág.

| | |
|---|------|
| RESUMEN..... | xi |
| ABSTRACT..... | xiii |
| INTRODUCCION | 15 |
| II. MARCO TEORICO | 19 |
| 2.1 ANTECEDENTES DE ESTUDIO..... | 19 |
| 2.2 BASE TEORICA CIENTIFICA | 22 |
| 2.2.1 CIANURO..... | 22 |
| 2.2.2 USOS INDUSTRIALES DEL CIANURO..... | 24 |
| 2.2.3 CIANURO EN LA MINERIA DE ORO | 25 |
| 2.2.2.1 Proceso de Cianuracion..... | 29 |
| 2.2.4 CIANURO EN SOLUCIONES..... | 30 |
| 2.2.4.1 Cianuro Libre | 31 |
| 2.2.4.2 Complejos de cianuro..... | 32 |
| 2.2.4.3 Complejos débiles y fuertes de cianuro | 33 |
| 2.2.4.4 Análisis y monitoreo del cianuro..... | 34 |
| 2.2.5 TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN UN PROCESO DE CIANURACION..... | 35 |
| 2.2.5.1 Reciclado..... | 35 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.2.5.2 | El Proceso AVR para la recuperación del cianuro | 37 |
| 2.2.5.3 | Procesos de Destrucción..... | 39 |
| 2.2.6 | BIODEGRADACION..... | 40 |
| 2.2.6.1 | Inmovilización de células..... | 46 |
| 2.2.7 | BIOFILTROS..... | 48 |
| 2.2.7.1 | Biofiltro percolador | 48 |
| 2.2.7.2 | Biolavador | 49 |
| 2.3 | DEFINICION DE TERMINOS BASICOS | 50 |
| III. | MATERIALES Y METODOS | 52 |
| 3.1 | POBLACIÓN Y MUESTRA | 52 |
| 3.2. | EQUIPOS Y MATERIALES DE LABORATORIO..... | 52 |
| 3.2.1 | Para adecuación del inóculo (Pseudomonas) | 52 |
| 3.2.2 | Para proceso de biofiltración..... | 53 |
| 3.2.3 | Para el análisis de cianuro | 53 |
| 3.3 | PROCEDIMIENTO | 53 |
| 3.3.1 | Adaptación de Pseudomonas spp., al cianuro | 53 |
| 3.3.2 | Construcción del biofiltro..... | 56 |
| 3.3.3 | Inmovilización de Pseudomonas en el soporte del biofiltro..... | 57 |
| 3.3.4 | Funcionamiento del biofiltro..... | 58 |

| | |
|--|----|
| IV. RESULTADOS | 59 |
| 4.1 Contenido de cianuro después de la biodegradación con Pseudomonas..... | 59 |
| V. DISCUSION..... | 62 |
| VI. CONCLUSIONES | 65 |
| VII. RECOMENDACIONES | 66 |
| VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS..... | 67 |
| APENDICE | 70 |
| ANEXOS..... | 72 |

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Comparación de los distintos procesos de tratamiento de cianuro | 40 |
| Tabla 2.2 Comparación de las condiciones aerobias y anaerobias para el biotratamiento de cianuro..... | 44 |
| Tabla 3.1 Medio sales minerales para crianza de Pseudomonas en medio con cianuro | 54 |
| Tabla 3.2 Medio mínimo sales para Inmovilización de Pseudomonas adaptadas con cianuro de sodio | 57 |
| Tabla 4.1 Contenido de cianuro en el efluente después de la biodegradación de soluciones sintéticas con concentración inicial de 400 ppm de cianuro | 59 |
| Tabla 4.2 Porcentaje de biodegradación de soluciones sintéticas der cianuro (400 ppm) con Pseudomonas inmovilizadas | 60 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

| | |
|---|----|
| <i>Figura 3.1:</i> Marcha de adaptación de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio..... | 55 |
| <i>Figura 3.2:</i> Diseño de biofiltro con pseudomonas inmovilizadas..... | 56 |
| <i>Figura 4:</i> Marcha para análisis de Cianuro .Manual De Instrucciones C200 Series Fotómetro Multiparametrico De Sobremesa Hanna..... | 70 |
| <i>Figura 5:</i> Manual De Instrucciones C200 Series Fotómetro Multiparametrico De Sobremesa Hanna..... | 71 |
| <i>Figura 6 :</i> Preparación de solución a 100 ppm de cianuro de sodio..... | 72 |
| <i>Figura 7:</i> Preparación de solución a 200 ppm de cianuro de sodio. | 72 |
| <i>Figura 8:</i> Preparación medio sales minerales..... | 73 |
| <i>Figura 9:</i> Hervores medio sales minerales | 73 |
| <i>Figura 10:</i> Tercer hervor medio sales minerales | 74 |
| <i>Figura 11:</i> Adaptación de pseudomonas spp. | 74 |
| <i>Figura 12:</i> Adaptación de pseudomonas spp a 150 ppm de cianuro de sodio | 75 |
| <i>Figura 13:</i> Adaptación de pseudomonas spp a 200 ppm de cianuro de sodio | 75 |
| <i>Figura 14:</i> Adaptación de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio | 76 |
| <i>Figura 15:</i> Siembra en estría en placa Petri de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio | 76 |
| <i>Figura 16:</i> Siembra de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio | 77 |
| <i>Figura 17:</i> Viales con pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio | 77 |
| <i>Figura 18:</i> Siembra en estría en viales de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio | 78 |
| <i>Figura 19:</i> Preparación de inculo..... | 78 |

| | |
|--|----|
| <i>Figura 20:</i> Armado del biofiltro conteniendo el inoculo y el medio mínimo sales | 79 |
| <i>Figura 21:</i> Muestras Pesada de cianuro de sodio..... | 79 |
| <i>Figura 22:</i> Biofiltro conteniendo las soluciones sintéticas de cianuro de sodio..... | 80 |
| <i>Figura 23:</i> Muestras sintéticas a 400 ppm extraídas del biofiltro | 80 |
| <i>Figura 24:</i> Fotocolorímetro Hanna | 81 |
| <i>Figura 25:</i> Reactivos A, B Y C utilizados para realizar las lecturas en el fotocolorímetro... Hanna | 81 |
| <i>Figura 26:</i> Cambio de color de las muestras analizadas en el fotocolorímetro Hanna..... | 82 |

RESUMEN

En el caso de la extracción de oro con cianuro de sodio se producen aguas residuales que contienen de 400 a 600 ppm de cianuro, un nivel perjudicial para la salud humana. Por este motivo se desarrolló la presente investigación para evaluar la influencia del pH y el tiempo de retención hidráulica (TRH) sobre el grado de biodegradación de cianuro empleando *Pseudomonas* inmovilizadas en un biofiltro.

Las bacterias *Pseudomonas* debidamente aisladas fueron adaptadas en forma escalonada desde un medio con 50 ppm hasta 350 ppm de cianuro de sodio. Estas bacterias adaptadas fueron inoculadas e inmovilizadas sobre piedra caliza chancada a 1 cm de tamaño, contenidas dentro de un biofiltro de 2 litros de capacidad total.

Se empleó tres niveles de pH (8, 10 y 12) y tres niveles de TRH (10, 20 y 30 horas), es decir 9 combinaciones. Se utilizó soluciones sintéticas con una concentración de 400 ppm de cianuro. Se instaló un depósito para la alimentación continua y regulada de la solución a través del biofiltro. Así mismo se inyectó aire en forma continua. El efluente se recibió en otro depósito, del cual cada cierto tiempo se recirculó al sistema. Todo el sistema trabajó en circuito cerrado para evitar la volatilización del cianuro.

Las muestras obtenidas después del tratamiento fueron analizadas con el fotómetro multiparametro HANNA C200, y con los valores obtenidos se calculó el grado de biodegradación.

Los niveles de biodegradación obtenidos fueron elevados comparados con otros estudios similares, pero solo las combinaciones de pH de 12 y TRH de 20 y 30 horas produjeron resultados que son aceptables por las normas peruanas para este tipo de efluentes mineros

(1 ppm). Con el análisis factorial de varianza se concluye que el TRH tiene una mayor influencia que el pH sobre el grado de biodegradación, y que el efecto combinado de los dos variables es menor. Se recomienda el uso de la cepa aisladas y combinada para el biotratamiento de soluciones de cianuro.

Palabras claves: Cianuro, Pseudomonas.

ABSTRACT

In the case of the extraction of gold with sodium cyanide, wastewater containing 400 to 600 ppm of cyanide is produced, a level detrimental to human health. For this reason the present investigation was developed to evaluate the influence of pH and hydraulic retention time (HRT) on the degree of biodegradation of cyanide using *Pseudomonas* immobilized in a biofilter.

The properly isolated *Pseudomonas* bacteria were staggered from a 50 ppm medium to 350 ppm sodium cyanide. These adapted bacteria were inoculated and immobilized on crushed limestone at 1 cm in size, contained within a biofilter of 2 liters of total capacity.

Three pH levels (8, 10 and 12) and three levels of TRH (10, 20 and 30 hours) were used, that is 9 combinations. Synthetic solutions with a concentration of 400 ppm of cyanide were used. A tank was installed for the continuous and regulated feeding of the solution through the biofilter. Likewise, air was injected continuously. The effluent was received in another deposit, from which it was recirculated to the system from time to time. The entire system works in a closed circuit to avoid cyanide volatilization.

The samples obtained after the treatment were analyzed with the multi-parameter photometer HANNA C200, and with the obtained values the degree of biodegradation was calculated.

The levels of biodegradation obtained were high compared to other similar studies, but only combinations of pH of 12 and TRH of 20 and 30 hours produced results that are acceptable by Peruvian standards for this type of mining effluents (1 ppm).

With the factorial analysis of variance, it is concluded that HRT has a greater influence than pH on the degree of biodegradation, and that the combined effect of the two variables is lower.

The use of the isolated and combined strain is recommended for the biotreatment of cyanide solutions.

Keywords: Cyanide, Pseudomonas.

I. INTRODUCCIÓN

El cianuro es uno de los pocos reactivos químicos que disuelven el oro en agua. Es una sustancia química industrial común que se consigue fácilmente a un precio razonablemente bajo. Por razones técnicas y económicas, el cianuro es la sustancia química elegida para la recuperación del oro del mineral. El cianuro ha sido utilizado en la extracción de metales desde 1887 y actualmente se le utiliza y maneja en forma segura en la recuperación de oro en todo el mundo. El proceso es conocido mundialmente como proceso MacArthur-Forrest. Las operaciones mineras para la extracción de oro utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio, típicamente entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón). El cianuro se utiliza en minería para extraer oro (y plata) del mineral, en particular mineral de baja ley y mineral que no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración y la separación por gravedad (Logsdon, Hagelstein & Mudder, 2011). Los desechos del proceso MacArthur-Forrest para la recuperación de oro por medio de lixiviación con cianuros, contienen no solamente cianuros; también incluyen complejos solubles de cianuro de diferentes metales, los cuales no todos poseen la misma estabilidad y por lo cual su tratamiento para prevenir un impacto ambiental significativo no es el mismo.

La forma comercial que se utiliza el cianuro es como cianuro de sodio o de potasio, y además de utilizarse en la extracción de oro también se utiliza en la industria farmacéutica y manufactura de tintes. Los compuestos de cianuro que no se utilizan son liberados en los efluentes de dichas industrias, lo cuales finalmente causan la contaminación de suelos así como de cuerpos de agua afectando de esta manera el ciclo biogeoquímico. Los métodos químicos comunes de

tratamiento de aguas residuales conteniendo cianuro incluyen la clorinación alcalina, ozonización, oxidación con aire húmedo y tecnologías basadas en el uso de azufre y cada una de estas tecnologías tienen su propio costo y consideraciones de disposición de residuos (Saarela & Kuokkanen, 2004). Algunos procesos presentan inconvenientes como por ejemplo el transporte de los reactivos que se van a utilizar para la degradación del cianuro por sí mismo constituye un riesgo, como es el caso del transporte de cloro, producción de gases de azufre. Además los reactivos químicos por sí son tóxicos y si bien se mitiga la presencia de cianuro se presentarían otros problemas de contaminación.

Las tecnologías de biodegradación son particularmente atractivas para los desechos de cianuro con componentes orgánicos adicionales que pueden servir como sustrato para el crecimiento microbiano, así como para la producción de productos amigables con el medio ambiente como CO₂, formiato y formamida (Raybuck, 2002). Hay una hipótesis que el cianuro fue el primer compuesto orgánico en la tierra, a partir del cual evolucionaron los bloques de construcción química de la vida (Rawls, 1997). Muchos microorganismos pueden usar cianuro de sodio o de potasio como única fuente de carbono y nitrógeno. Bacterias como *Alcaligenes* spp., *Arthrobacter* spp., *Bruxhoderia cepacia*, *Bacillus pumilus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (Huertas et al., 2010), algunos hongos como *Polyporus arcularius*, *Schizophyllum commune*, *Clavariadelphus truncatus*, *Pelurotus eryngii*, *Ganoderma applanatum*, *Trametes versicolor* y *Ganoderma lucium* (Ozel et al., 2010); y sólo pocas algas como *Arthrospira máxima*, *Scenedesmus abliquus* y *Chlorella* spp. (Gurbuz et., 2009), son capaces de degradar cianuro y compuestos que contengan

cianuro. Todos los procesos para la biodegradación estarían ocurriendo in situ, sin el transporte de reactivos peligrosos y sin posibilidad de contaminación del medio ambiente.

Se ha demostrado que los microorganismos, en este caso las bacterias pueden ser inmovilizadas en algunas matrices naturales y artificiales. Dentro de las matrices artificiales se tiene por ejemplo espuma de poliuretano, donde se aprovecha la capacidad de las bacterias de formar colonias en el polímero. Una matriz natural se puede utilizar piedras simples, o piedra caliza. Las ventajas de tener los microorganismos retenidos en una matriz son varias, como mayor resistencia al efecto tóxico de algunos compuestos, mayor resistencia a las variaciones de temperatura y pH, más eficiencia en el uso de células inmovilizadas debido a mayor concentración celular por unidad de volumen, lo que deriva en una mayor velocidad de degradación y en la reducción del volumen del reactor para tratar el mismo caudal de agua. Finalmente puede utilizarse repetidamente una misma población de bacterias inmovilizadas en una matriz polimérica natural o artificial (Chitiva & Dussán, 2003).

Después de acondicionar a la bacteria *Pseudomonas* a consumir cianuro se delinea el objetivo de determinar el efecto del pH y el tiempo de retención hidráulica durante la biodegradación de cianuro empleando *Pseudomonas* inmovilizadas en un biofiltro. Para tal fin se considera utilizar soluciones sintéticas de cianuro de sodio y desarrollar la investigación para determinar las condiciones de pH y tiempo de retención hidráulica que permitan disminuir al máximo la concentración inicial de cianuro. El proceso se realiza en un biofiltro donde se para inmovilizar las bacterias se utiliza piedra caliza. Como hipótesis se asume que existirá un valor de pH y tiempo de retención hidráulica que producirá una mayor degradación del cianuro inicial.

Este proceso se realiza a nivel de laboratorio y los resultados obtenidos servirán como base para ser aplicado a nivel industrial. Se considera que esta investigación está justificada porque es un método económico y amigable con el medio ambiente, debido a que no se estará usando reactivos químicos para la degradación del cianuro. Esta investigación también permite utilizar los principios teóricos y prácticos que hemos aprendido en los distintos cursos de la carrera profesional de ingeniería química. El impacto social de esta investigación es que se estará protegiendo a la población cercana a las minas de extracción de oro y plata.

II. MARCO TEORICO

2.1 ANTECEDENTES DE ESTUDIO

Sobre el tema que se desea investigar existen varios antecedentes nacionales e internacionales que se mencionan a continuación.

García & Huaripaucar (2011), en la Universidad Nacional “San Luis Gonzaga” de Ica, presentaron su trabajo de investigación “Degradación biológica de cianuro de procedentes de plantas de beneficio de oro mediante una cepa nativa *Pseudomonas* sp.”. En su investigación evaluaron la capacidad biodegradadora de compuestos cianurados, por parte de un aislado bacteriano nativo compatible con el género *Pseudomonas* sp., seleccionado por su capacidad para tolerar ambientes con niveles de 500 ppm de cianuro de sodio a pH de 9.6. La eficiencia de la capacidad degradadora se valoró mediante estimaciones microbiológicas y bioquímicas del aislado bacteriano, empleando los métodos espectrofotométrico para evidenciar el desarrollo de la población; titulométrico para el análisis de cianuro, y potenciométrico ión electrodo selectivo para amonio, como compuesto generado después de la biodegradación. Los resultados obtenidos se evaluaron mediante un análisis de varianza multifactorial de efectos fijos, que permitió establecer las condiciones de pH, temperatura, concentración de cianuro, medio de cultivo y tiempo de incubación, para degradación del compuesto cianuro de sodio NaCN, por parte del aislado nativo *Pseudomonas* sp.. Los efectos de los cambios se monitorearon con base en ppm de NaCN biodegradado y concentración resultante de amonio. Se demostró un promedio de biodegradación de 515 ppm de NaCN, en un lapso de 48 horas, partiendo de 1000 ppm, pH 9.6 y un inóculo de 4.89×10^{11} UFC/mL de medio, generando concentraciones de amonio hasta de

2.05 ppm como producto del proceso. Se considera un microorganismo promisorio en el área de biotecnología ambiental, particularmente en la biorremediación de ambientes con compuestos cianurados en altas concentraciones y pH alcalinos.

Morillo & Guevara (2015) desarrollaron su tesis “Degradación de cianuro de sodio por *Pseudomonas* sp. en la Universidad Nacional de Trujillo. A dos temperaturas y tres pH”. En este trabajo se determinó el efecto de las temperaturas de 32 y 36°C en combinación con los pH 9.5, 10.0 y 10.5 sobre la degradación del cianuro de sodio por *Pseudomonas* sp., aislada a partir de lodos activos de la planta de tratamiento de aguas residuales de Covicorti-Trujillo (Perú). La muestra de lodo activo se recolectó mediante un muestreo por conveniencia y fue sometida a un enriquecimiento en un caldo mínimo de sales con 500 ppm de cianuro de sodio durante 4 días. Para los ensayos se tuvieron seis frascos de vidrio conteniendo 100 mL de caldo mínimo de sales con buffer carbonato, 1000 ppm de cianuro de sodio y 4mL de inóculo de *Pseudomonas* sp. (2.7×10^9 cel/mL) a las temperaturas y pHs de ensayo; se usaron también otros seis frascos de vidrio como controles bajo las mismas condiciones pero sin inóculo. Cada ensayo se realizó por triplicado y durante seis días; la degradación de cianuro de sodio fue medida al tiempo cero y cada 24 horas mediante el método titulométrico. Los resultados mostraron máxima degradación de cianuro por *Pseudomonas* sp. a 36°C/pH 9.5(655ppm) y 32°C/ pH9.5(648 ppm) pero mínima degradación a 36°C/ pH 10.5(203 ppm).

Naranjo y Santa María (2006) de la Universidad EAFIT de Medellín, presentaron su trabajo de investigación “Evaluación de la inmovilización de *Pseudomonas fluorescens* para la biodegradación de cianuro en solución acuosa”. En este trabajo se investigó la alternativa

biológica de degradar cianuro evaluando, a escala laboratorio, el comportamiento de la concentración de cianuro, presente en solución acuosa, con una concentración inicial de 15 ppm, empleando la técnica de inmovilización celular. Para el desarrollo de esta investigación se utiliza una cepa de *Pseudomonas fluorescens*. La bacteria es adaptada en un medio que contiene 15 ppm de cianuro y 1,2 g/L de caldo nutritivo en buffer carbonato a pH 9,6. Durante la biodegradación se cuantifica el porcentaje y velocidad de degradación, en dos matrices de inmovilización (agar-agar y alginato de calcio) y a tres diferentes caudales (0,17 mL/s, 0,23 mL/s y 0,29 mL/s). Las condiciones óptimas para el proceso de biodegradación de cianuro con células inmovilizadas se obtienen con la matriz agar-agar y con un caudal de 0,17 mL/s. Los resultados obtenidos indican que el tratamiento biológico de células inmovilizadas empleando *Pseudomonas fluorescens* puede ser más competitivo que otros tratamientos biológicos. Según resultados obtenidos se logró una reducción de 99.12% de cianuro en 48 horas.

Marín, Ochoa & Prado (2011) de la Universidad Politécnica Salesiana de Cuenca, presentaron su trabajo de investigación “Análisis comparativo in vitro de la actividad biodegradadora de bacterias del genero *Pseudomonas* sp. y microorganismos nativos, para su uso en un proceso de biorremediación in situ de sales de cianuro”. Las autoras en base a ensayos previos probaron una cepa liofilizada de *Pseudomonas fluorescens* ATCC 49838 y dos cepas nativas de los terrenos de una empresa minera ubicada en el cantón Zaruma, las cuales fueron identificadas como C33 *Streptococcus* sp. y A74-*Bacillus* sp. Las variables independientes ensayadas fueron tiempo de degradación (periodo de 12 días con una frecuencias de muestreo de 4 días), pH (9.6 y 10) y temperaturas (22 y 32°C). Se empleó buffer carbonato el cual se utiliza como un regulador de pH

evitándose de esta forma pérdidas de cianuro por volatilización. Los resultados obtenidos fueron alentadores debido a que las bacterias codificadas como C33 y A74 presentaron porcentajes de biodegradación de 91% y 86.3% respectivamente, valores que se considera aceptables frente a *Pseudomonas* que alcanzó un nivel de 92%.

2.2 BASE TEORICA CIENTIFICA

2.2.1 CIANURO

El cianuro, químico altamente reactivo y muy tóxico, es utilizado desde hace mucho por su acción rápida y letal con fines homicidas o suicidas. Hoy recupera actualidad debido al éxito de la lixiviación química en metalurgia de metales pesados y al desarrollo de la química aplicada que ha creado compuestos muy útiles en la vida diaria, pero que al ser quemados se tornan mortales.

Cianuro es un término general que se aplica a un grupo de sustancias químicas que contienen carbono y nitrógeno. Los compuestos de cianuro contienen sustancias químicas (antropogénicas) que se encuentran presentes en la naturaleza o que han sido producidas por el hombre. Existen más de 2,000 fuentes naturales de cianuro, entre ellos, distintas especies de artrópodos, insectos, bacterias, algas, hongos y plantas superiores. Las principales formas de cianuro producidas por el hombre son el cianuro de hidrógeno gaseoso y el cianuro sólido de sodio y de potasio. Debido a sus propiedades únicas, el cianuro se utiliza en la fabricación de partes metálicas y en numerosos productos orgánicos comunes como los plásticos, las telas sintéticas, los fertilizantes, los herbicidas, los tintes y los productos farmacéuticos.

El cianuro de hidrógeno es líquido, incoloro, de olor característico a almendras amargas, peso molecular de 27,03, punto de ebullición de 25,6°C, no combustible, miscible en agua y alcohol y soluble ligeramente en éter. Sus sales son oxidantes fuertes, incompatibles con nitratos, cloratos y ácidos. La nomenclatura industrial específica para cianuro es CAS No. 57-12-5 y para cianógenos en general CAS 460- 19-5.

Cianuro de hidrógeno, CAS No. 74- 90-8; cianuro de sodio, CAS No. 143-33-9; cianuro de potasio, CAS No. 151-50-8 y para los acetonitrilos CAS 75-05-8. Coloquialmente, se llama cianuro al cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico (HCN) y a sus sales, cianuro de sodio o de potasio, y no solo al compuesto raíz cianuro, $-C\equiv N$, que da origen a la denominación. Se le encuentra en forma natural como componente orgánico en algunas plantas o semillas de frutas - glucósidos cianogénicos- y también es producido por ciertas bacterias, hongos y algas. Por lo demás, en micro cantidades el cianuro es un compuesto indispensable en la dieta humana.

El cianuro es una molécula de carbono y nitrógeno que ocurre naturalmente y existió en la tierra antes del comienzo de la vida y fue uno de los compuestos fundamentales en su evolución. En la naturaleza se encuentran presentes bajas concentraciones de cianuro, por ejemplo, en muchos insectos y plantas, entre las que se incluyen una amplia variedad de verduras, frutas y nueces, a las que brinda protección contra los depredadores. Además, el cianuro está presente en gran parte del ambiente diario al que estamos expuestos, por ejemplo, en la sal usada para derretir el hielo en los caminos y en los escapes de los automóviles. También es un estabilizante de la sal de mesa.

Su acción biológica lo caracteriza como un inhibidor enzimático no específico; inhibe varias enzimas, tales la succinildeshidrogenasa, la superóxido- dismutasa, la anhidrasa carbónica, la

citocromooxidasa y otras, bloqueando la producción de ATP e induciendo hipoxia celular. El sistema nervioso central (SNC) es su órgano blanco primario, pero también la tiroides y el riñón.

En animales, se ha demostrado que puede producir fetotoxicidad y efectos teratógenos, como encefalocele, exencefalia y anormalidades en el desarrollo de los arcos costales.

La exposición a cianuro ocurre en variedad de ocupaciones, que van de la metalurgia a la industria de plásticos y a los bomberos. La población general se puede exponer al cianuro por inhalación de aire ambiental contaminado, ingestión de agua contaminada o alimentos –como la yuca, raíz liliácea alimenticia que contiene glucósidos cianogénicos que cuando se metabolizan in vivo liberan el núcleo funcional $-C\equiv N$ (Ramírez, 2010).

2.2.2 USOS INDUSTRIALES DEL CIANURO

El cianuro es uno de los principales compuestos utilizados por la industria química debido a su composición de carbono y nitrógeno, ambos elementos comunes, y a la facilidad con la cual reacciona con otras sustancias. Anualmente se utiliza más de un millón de toneladas de cianuro, que representan alrededor del 80% de la producción total, en la producción de químicos orgánicos como el nitrilo, el nylon y los plásticos acrílicos. Otras aplicaciones industriales incluyen la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el endurecimiento del acero, las aplicaciones fotográficas y la producción de goma sintética.

Los cianuros de hierro se utilizan con frecuencia como aditivo antiaglutinante en la sal usada para derretir el hielo en los caminos. El cianuro de hidrógeno gaseoso se ha utilizado ampliamente para exterminar a los roedores y depredadores grandes, y en la práctica hortícola, para controlar las plagas de insectos que han desarrollado resistencia a otros pesticidas.

Además, el cianuro se utiliza en productos farmacéuticos como el laetril, una sustancia para combatir el cáncer, y el nitroprusiato, una droga para reducir la presión arterial. Los compuestos de cianuro también se utilizan en vendas quirúrgicas que promueven la cicatrización y reducen las cicatrices.

El 20% restante de la producción de cianuro se utiliza para fabricar cianuro de sodio, una forma sólida de cianuro cuya manipulación es relativamente fácil y segura. De este porcentaje, el 90%, es decir, el 18% de la producción total, se utiliza en minería en todo el mundo, mayormente para la recuperación de oro (Logdon, Hagelstein & Mudder, 2011).

2.2.3 CIANURO EN LA MINERIA DE ORO

El cianuro es uno de los pocos reactivos químicos que disuelven el oro en agua. Es una sustancia química industrial común que se consigue fácilmente a un precio razonablemente bajo. Por razones técnicas y económicas, el cianuro es la sustancia química elegida para la recuperación del oro del mineral. El cianuro ha sido utilizado en la extracción de metales desde 1887 y actualmente se le utiliza y maneja en forma segura en la recuperación de oro en todo el mundo. Las operaciones mineras para la extracción de oro utilizan soluciones muy diluidas de cianuro de sodio, típicamente entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 partes por millón).

El cianuro se produce en grandes cantidades (alrededor de 1.4 millón de toneladas por año) como uno de los pocos compuestos básicos que se utilizan principalmente para sintetizar una amplia gama de químicos orgánicos industriales, como el nylon y los acrílicos. La recuperación de oro utiliza aproximadamente el 18% de la producción mundial de cianuro.

Una de las razones por las que se le da al oro un alto valor reside en su elevada resistencia al ataque de la mayoría de los reactivos químicos. Una excepción a este hecho lo constituye el ataque de las soluciones que contienen cianuro y que son capaces de disolver el metal precioso. Por ello el cianuro se utiliza en minería para extraer oro (y plata) de minerales de baja ley que no pueden tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples (trituración o separación por gravedad). El método actual de lixiviación cianurada consigue extraer el oro de menas pobres (1-2 g por tonelada) con rendimientos que llegan al orden del 90 %, resultando ser el más efectivo de todos los desarrollados hasta ahora y, por ello el más utilizado a nivel mundial.

Existen abundantes referencias sobre la utilización del cianuro en diversos procesos metalúrgicos, a pesar del aumento constante de las preocupaciones ambientales por su uso. Desde sus primeros usos en 1783, fue Elsner quien lidero las investigaciones con el enunciado de la “Ecuación de Elsner”, que describe la extracción del oro del mineral mediante el uso del cianuro, en 1846:



Finalmente, las patentes formalizadas por McArthur y los hermanos Forrest en 1887 y 1888, establecieron efectivamente el proceso vigente de cianuración mediante el uso de una disolución de cianuro y la posterior precipitación por medio del zinc.

La primera planta de cianuración a escala comercial comenzó a funcionar en la Mina Crown de Nueva Zelanda en 1889 (Cassel Cyanide Co) y, hacia 1904, los procesos de cianuración también estaban en marcha en Sudáfrica, Australia, Estados Unidos, México y Francia. Por consiguiente, a comienzos del siglo XX, el uso del cianuro para extraer oro de mineral de baja ley ya era una tecnología metalúrgica plenamente establecida.

Es en 1967 cuando Habashi revisa los estudios efectuados sobre el mecanismo de cianuración existentes hasta ese momento proponiendo la siguiente ecuación para la reacción de disolución del oro en el cianuro:

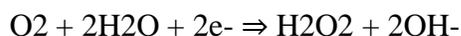


La reacción describe un proceso de corrosión en el cual el oxígeno absorbe los electrones en una zona catódica sobre la superficie metálica, mientras que en una zona anódica del metal éste cede electrones e ingresa a la solución como complejo de cianuro. De este modo, se producen dos reacciones electroquímicas de semicelda, que se balancean mutuamente:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Para que el proceso de lixiviación sea lo más efectivo posible, los metales preciosos deben entrar en contacto con la solución de cianuro para poder ser disueltos. Si no se puede crear una adecuada superficie de contacto mediante una molienda fina, o bien el oro se encuentra finamente diseminado en matrices de sulfuros o ganga oxidada, se emplean procesos como la tostación, la oxidación acuosa a alta temperatura o la oxidación biológica para destruir los minerales y que la solución de cianuro entre en contacto con los metales preciosos. Los minerales que se engloban en estos grupos se les denominan "refractarios", es decir, difíciles de cianurar.

De las ecuaciones anteriores se ve que no sólo hay un reactivo, el cianuro, sino que se necesita también el oxígeno, de gran importancia. Sin aire u oxígeno no hay disolución del oro. Dada la

baja solubilidad del oxígeno en agua (entre 4 y 6 mg por litro, dependiendo de la presión y temperatura del lugar), no es de extrañar que el proceso se intente reforzar introduciendo además del aire un oxidante como el oxígeno puro o el agua oxigenada (Lorosch et al, 1990). Estudios recientes han demostrado que la velocidad de lixiviación está condicionada por la cantidad disponible de oxidante. Aunque es necesario tener en cuenta que un exceso de este reactivo puede provocar la disminución en la velocidad de la cianuración debido a la oxidación del cianuro.

Con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de cianuro de hidrógeno en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los iones de hidrógeno y mantener un pH alcalino. Las adiciones de cal también pueden contribuir a sedimentar las partículas del mineral en la solución de lixiviación cuando se concluyen las reacciones. Durante el proceso de cianuración de los minerales de baja ley, se producen varias reacciones secundarias con distintos constituyentes minerales que no son metales preciosos generando subproductos no deseados que aparecen en los efluentes de la planta, con importantes consecuencias medioambientales. Estos constituyentes, que pueden estar presentes en concentraciones mucho mayores que los metales preciosos en el mineral (cobre, zinc, níquel, arsénico, antimonio, sustancias carbonatadas y un gran número de sulfuros), y que pueden reaccionar o interactuar con la solución de lixiviación consumiendo grandes cantidades de dicho reactivo, se denominan cianicidas.

2.2.2.1 Proceso de Cianuración

Para conseguir recuperar los metales valiosos de granulometría muy fina una vez que tengan sus superficies expuestas (liberadas), se aplica el proceso de cianuración a los residuos del proceso de flotación de la Planta, mediante su disolución con cianuro sódico. La reacción química que tiene lugar durante el proceso de cianuración es la de Elsner potenciando el proceso, en este caso, inyectando aire en los tanques de proceso:



Tras la disolución es necesario separar los estériles de la solución fértil o madre, posteriormente, recuperar los metales preciosos de esta solución. En la actualidad, existen fundamentalmente dos procesos industriales:

Merrill Crowe:

Tras la separación de los sólidos de la solución fértil (filtración o contracorriente y decantación) se recupera el oro por precipitación cementante con polvo de zinc. El zinc sustituye al oro o plata en el compuesto soluble aurocianuro o argento-cianuro, quedando disuelto y precipitando el oro. Posteriormente, el precipitado se filtra, calcina y funde para obtener el oro-plata en lingotes (bullón).

Adsorción con carbón activado, con varios métodos:

a) Carbón en Pulpa (CIP): primero se cianura y posteriormente, en otros tanques, se adsorbe el aurocianuro sobre el carbón.

b) Carbón en Lixiviación (CIL): la disolución con cianuro y la adsorción con carbón activo tiene lugar al mismo tiempo en los mismos tanques.

c) Carbón en Lixiviación con Oxígeno (CIL O): igual que el anterior, introduciendo además oxígeno para mejorar las condiciones lixiviantes del cianuro (Botz, 2001).

2.2.4 CIANURO EN SOLUCIONES

Después de haber extraído el oro por medio de procesos hidrometalúrgicos, pueden estar presentes tres tipos principales de compuestos de cianuro en los efluentes residuales o en las soluciones de los procesos: cianuro libre, cianuro débilmente complejado y cianuro fuertemente complejado. Juntos, los tres compuestos de cianuro constituyen el “cianuro total”. Al conocer la química de estos tres tipos de cianuro se puede comprender su comportamiento respecto de la seguridad y el ambiente.

2.2.4.1 Cianuro Libre

“Cianuro libre” es el término utilizado para describir tanto el ion cianuro (CN^-) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución. Las briquetas sólidas de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el ion de sodio y el anión de cianuro (CN^-). El anión de cianuro se combina luego con el ion de hidrógeno para formar HCN molecular. La concentración del ion de hidrógeno en el agua del proceso se expresa mediante el conocido parámetro pH. Casi todo el cianuro libre está presente como HCN cuando hay abundantes iones de hidrógeno presentes, es decir, a un valor de pH de 8 o menos. Este HCN , entonces, puede volatilizarse y dispersarse en el aire. Cuando el pH es superior a 10.5, hay pocos iones de hidrógeno presentes y casi todo el cianuro libre está presente como CN^- . En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.4.

Estas formas de cianuro libre son importantes porque se consideran como los cianuros más tóxicos. Sin embargo, también son las formas que se eliminan más fácilmente de las soluciones mediante elaborados procesos de tratamiento y mecanismos naturales de atenuación.

Los procesos biológicos, químicos y físicos que afectan a las concentraciones de cianuro en el agua, el suelo y el aire han sido extensamente estudiados durante las dos décadas pasadas, de modo que su comportamiento en el ambiente es bien conocido. Una de las reacciones más importantes que afectan a la concentración de cianuro libre es la volatilización de HCN , que, al igual que la mayoría de los gases, se separa del agua y escapa al aire. El cianuro libre no es persistente en la mayoría de las aguas superficiales porque el pH de dichas aguas generalmente es de 8, de modo que el HCN se volatiliza y dispersa. La volatilidad del cianuro de hidrógeno y

su posterior transformación en compuestos benignos en el aire son importantes porque actúan como un mecanismo natural que controla las concentraciones de cianuro libre en los efluentes residuales y de los procesos en las minas.

Los procesos naturales pueden reducir por sí solos a valores muy bajos la concentración de cianuro libre de las soluciones en lugares al aire libre en las instalaciones de producción de oro, tales como estanques para procesamiento y depósitos de relaves, a menudo a niveles por debajo de lo establecido en los reglamentos o incluso por debajo de los límites de detección. Sin embargo, en la planta de extracción de oro, los operadores mantienen el pH de la solución a valores cercanos a 10.5 con el fin de impedir la volatilización. Esto preserva el cianuro en el sistema de extracción de oro, donde es necesario y, al mismo tiempo, limita el riesgo de inhalación por parte de los trabajadores de altas concentraciones de HCN gaseoso en un espacio cerrado.

2.2.4.2 Complejos de cianuro

Aunque las soluciones que contienen cianuro se utilizan en minería porque reaccionan con el oro, también reaccionan con otros metales. El mineral aurífero casi siempre contiene otros metales, entre ellos hierro, cobre, zinc, níquel y plata, así como otros elementos, como el arsénico. En la mayoría de los cuerpos mineralizados, las concentraciones de otros metales típicamente son mayores que la concentración de oro en varios órdenes de magnitud. Por ejemplo, un mineral aurífero de baja ley apropiado para lixiviación con cianuro podría contener 0.5 a 1 gramo de oro por tonelada (0.5 a 1 parte por millón [ppm] de oro); por el contrario, la concentración de hierro de las rocas cristalinas promedio es de aproximadamente 3.5% (35,000

ppm). Los metales como el cobre, el zinc y el níquel pueden estar presentes en concentraciones que varían entre decenas y miles de partes por millón.

Los análisis químicos de las soluciones utilizadas en los procesos y de los efluentes residuales derivados del procesamiento indican que la mayor parte del cianuro en solución está químicamente ligado a metales distintos de las pequeñas cantidades de oro o plata. Cuando los elementos químicos se combinan en una solución para formar especies solubles, los químicos se refieren a ellas como “complejos”. Existe una amplia gama de interacciones químicas y físicas entre los componentes de los complejos. Algunos complejos son muy estables, mientras que otros se destruyen fácilmente. Los químicos analíticos pueden definir la estabilidad relativa de los complejos de cianuro de diferentes metales con gran precisión. La evaluación de la cantidad y los tipos de cianuro es importante para todos los aspectos del uso del cianuro. Es particularmente importante poder distinguir tanto con exactitud como con precisión entre los distintos compuestos de cianuro para asegurar la elección de una metodología eficaz de detoxificación.

2.2.4.3 Complejos débiles y fuertes de cianuro

Convencionalmente, los químicos en cianuro distinguen entre los complejos “débiles” y “fuertes” de cianuro. Los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros “disociables en ácidos débiles” o cianuros DAD (WAD), pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. Los complejos débiles incluyen complejos de cianuro de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc. El grado al cual sedisocian estos complejos depende en gran medida del pH de la solución.

Por otra parte, los complejos fuertes de cianuro se degradan mucho más lentamente que el cianuro DAD en condiciones químicas y físicas normales. Los complejos de cianuro con oro, cobalto y hierro son fuertes y estables en solución. Esta estabilidad del complejo oro-cianuro es un factor clave en el uso del cianuro para la extracción del oro del mineral. Una vez que el oro entra a la solución ligado al cianuro, permanece complejado con el cianuro hasta que las condiciones del proceso se cambian con el fin de removerlo de la solución. El cobalto está presente únicamente en trazas, pero el hierro está virtualmente presente en todos los materiales geológicos. Para la mayoría de las situaciones mineras, los complejos fuertes de cianuro son predominantemente cianuros de hierro.

La velocidad a la cual los complejos se disocian y liberan cianuro libre en la solución depende de varios factores, entre ellos, la concentración inicial del complejo de cianuro, la temperatura, el pH de la solución y la intensidad de la luz, especialmente de la radiación ultravioleta.

2.2.4.4 Análisis y monitoreo del cianuro

El cianuro generalmente se mide mediante uno de los siguientes métodos analíticos: análisis de cianuro total o análisis de cianuro DAD (disociable en ácidos débiles). El primero se utiliza para determinar el cianuro total en soluciones, incluso el cianuro libre y los cianuros ligados a metales, como los cianuros de hierro no tóxicos y más estables. El procedimiento analítico para determinar el cianuro DAD se utiliza para las formas libres y complejadas de cianuro, excepto para el cianuro de hierro. Un método más antiguo pero que todavía se emplea en lugar del análisis de cianuro DAD es el denominado “cianuro dócil a la cloración”.

Los análisis de cianuro son necesarios para controlar las operaciones, evaluar la toxicidad y el cumplimiento normativo, así como para informar al público sobre la manipulación de materiales peligrosos. Monitorear el cianuro durante y después la recuperación del oro es esencial para la buena práctica operativa y la protección de la salud y el ambiente. Con el fin de asegurar la calidad de la información disponible y tomar decisiones, son necesarios rigurosos protocolos de muestreo y procedimientos analíticos. Esto exige una estricta planificación y un desempeño excelente por parte del personal entrenado para trabajar con sistemas bien diseñados y bien administrados.

2.2.5 TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN UN PROCESO DE CIANURACION

Una vez que se ha recuperado el oro de la solución cianurada, ésta queda desprovista de metal, pero sigue conteniendo cianuro. Durante las dos décadas pasadas, las industrias química y minera lograron grandes avances en la manipulación de estas soluciones residuales cargadas de cianuro de manera que no perjudiquen a la salud pública o al medioambiente. Actualmente se utilizan dos tecnologías, con frecuencia en forma combinada, para satisfacer los requisitos que reglamentan la descarga de soluciones cianuradas: el tratamiento y/o el reciclado, y la destrucción.

2.2.5.1 Reciclado

Aunque las tecnologías desarrolladas para la detoxificación del cianuro se han centrado en sistemas de paso único, es decir, de destrucción, actualmente existen procesos de recuperación

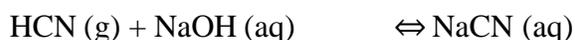
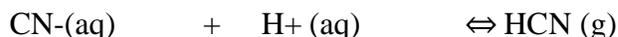
que permiten su reutilización. Se reduce de este modo al mínimo la cantidad total de cianuro utilizado, así como las concentraciones de reactivo en las soluciones residuales, disminuyendo los costes operativos de las minas. La recuperación y reciclado de cianuro se utilizan desde la década de 1930, especialmente en Flin Flon (Manitoba, Canadá), Pachuca (Hidalgo, México) y Golconda Minerals (Tasmania, Australia). El proceso básico abarca tres pasos: control de pH, volatilización en condiciones muy controladas y captura del cianuro liberado.

Los recientes avances de la ingeniería han convertido a este proceso en una posibilidad mucho más atractiva de lo que resultaba en el pasado. En la última década ha sido adaptado al tratamiento de lodos en un proceso comercial patentado denominado Cyanisorb. Dicho proceso se está aplicando en la Mina Golden Cross (Waikato, Nueva Zelanda) y en la Mina Delamar Silver (Idaho, EE.UU.). Recientemente, se han abierto dos plantas más de Cyanisorb en Brasil y Argentina.

En la actualidad, las investigaciones sobre la recuperación del cianuro continúan. Se siguen realizando pruebas con distintos tratamientos que permiten la separación de los complejos de cianuro de las soluciones para posteriormente absorberlos, por ejemplo, en perlas de resina de poliestireno denominadas Vitrokele (proceso Cyanosave). Modificaciones de este proceso pueden aplicarse a soluciones o a los lodos, recuperándose tanto el cianuro como los metales. El reactivo recuperado se recicla luego para utilizarlo en la planta de recuperación de oro. Aunque se han registrado pruebas exitosas del proceso en minas de Canadá, Australia y los Estados Unidos, todavía no existe ninguna planta comercial y la investigación continúa.

2.2.5.2 El Proceso AVR para la recuperación del cianuro

Este método puede ser empleado para la eliminación de complejos cianurados disueltos en un efluente. El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) consiste en provocar un descenso del pH de la solución, utilizando ácido sulfúrico, para favorecer de este modo la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio en contracorriente. Durante todo el proceso se extreman las precauciones para asegurar que, en todo momento, el pH de la solución esté en el rango alcalino, de forma que el ácido cianhídrico no se escape hacia la atmósfera. Las reacciones que tienen lugar son:



El cianuro de sodio formado según la última reacción puede ser recirculado al proceso de lixiviación, influyendo positivamente en la economía del proceso de cianuración.

A la solución detoxificada, se le añade cal en forma de caliza para promover la precipitación de los metales pesados que pueda contener la solución. Según pruebas piloto, los valores de cianuro total del efluente pueden ser reducidos por esta vía desde 330 mg/l a menos de 2 mg/l (Smith y Mudder 1991). Aunque no se ha extendido su aplicación, el proceso se empleó durante varias décadas, sobre todo en la minería sudamericana y en algunas explotaciones de Australia, como la mina Beaconsfield, en Tasmania. En este caso, el sistema se diseñó con unos altísimos niveles de seguridad, incorporando un sistema estanco que trabaja en depresión. La recuperación de reactivo alcanzada era muy buena, llegando al 95 % (Smith y Mudder 1991).

La gran ventaja del proceso es obvia, sobre todo en minas remotas: el reactivo es reciclado, y los costes de operación reducidos. Además, se evita el problema de toxicidad en la solución

residual debida a los productos de oxidación del cianuro (cianato, tiocianato y cloraminas). Pero su mayor limitación radica en su elevada complejidad cuando se compara con otras alternativas. Implica la manipulación de grandes cantidades de ácido cianhídrico, que es la más letal de todas las especies cianuradas. Por otra parte, no se ha podido llegar a demostrar que la calidad de los efluentes, una vez tratados, sea lo suficientemente buena como para una descarga directa.

2.2.5.3 Procesos de Destrucción

Los procesos de destrucción del cianuro, son los más utilizados actualmente por su nivel de eficacia. Una vez extraído el oro de la solución, los residuos del proceso CIL (CIP o CIL O) presentan cianuro residual en proporciones que pueden variar entre 400 y

600 mg/l de cianuro disociable en ácido débil, y que es necesario descontaminar antes de su envío a la Presa de Residuos, ya que el límite máximo permitido en caso de un hipotético vertido es de 0,5 mg/l de cianuro total.

Existen varios tratamientos químicos para la descontaminación de este cianuro, todos basados en la oxidación del cianuro a cianato, diez mil veces menos tóxico y posteriormente disociable en dióxido de carbono y nitrógeno:

- Dilución
- Degradación natural
- Oxidación química
- Precipitación
- Biodegradación
- Otros

En la tabla 2.1 se presenta una comparación de los procesos más utilizados para el tratamiento de los residuos cianurados.

Tabla 2.1

Comparación de los distintos procesos de tratamiento de cianuro

| Procesos de tratamiento | Eliminación de Cianuro de Hierro | Eliminación de Cianuros WAD | Aplicación a lodos | Aplicación a Soluciones |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------|-------------------------|
| <i>SO₂/Aire</i> | √ | √ | √ | √ |
| Peróxido de Hidrogeno | √ | √ | | √ |
| Acido Caro | | √ | √ | |
| Cloración Alcalina | √ | √ | | √ |
| Precipitación con Hierro | √ | √ | √ | √ |
| Carbón Activado | √ | √ | | √ |
| Biológico | √ | √ | | √ |
| Recuperación de Cianuro | | √ | √ | √ |
| Atenuación Natural | √ | √ | √ | √ |

Fuente: Begoña, 2007.

De la tabla se induce que el tratamiento biológico puede aplicarse a eliminar cianuro de hierro, cianuros WAD y a soluciones de cianuro. A continuación se detalla la teórica de la biodegradación.

2.2.6 BIODEGRADACION

La biodegradación del cianuro es la base de los sistemas de tratamiento de los efluentes residuales industriales, como los utilizados por Homestake Mining Company en los Estados Unidos e ICI Bioproducts en el Reino Unido. Durante más de una década, se ha empleado un

proceso biológico para tratar el cianuro en la Mina Homestake en Lead, Dakota del Sur, con el fin de satisfacer los criterios ambientales de descarga. Las condiciones aeróbicas son mucho más favorables para la degradación del cianuro que las condiciones anaeróbicas, aunque los organismos anaeróbicos pueden ser eficaces para tratar el cianuro en concentraciones de hasta varios miligramos por litro.

Se han creado tanto sistemas activos como sistemas pasivos de tratamiento biológico; estos sistemas remueven el cianuro empleando microorganismos aeróbicos o anaeróbicos. En Homestake, la solución estéril del molino aurífero se canaliza a través de recipientes para reacciones que contienen bacterias. Las bacterias utilizan el oxígeno del aire para descomponer los compuestos de cianuro en nitratos, bicarbonatos y sulfatos. Este proceso microbiano es capaz de oxidar los complejos de cianuro metálico, los iones metálicos de las especies de cianuro WAD y los subproductos intermedios de la oxidación del cianuro. Las ventajas del proceso de tratamiento biológico son su diseño simple y el control del proceso operativo, los bajos costos de las sustancias químicas y la capacidad para tratar todas las formas del cianuro y sus subproductos. Las posibles limitaciones de los sistemas de tratamiento biológico son su reducido rendimiento con temperaturas frías y con concentraciones muy altas de cianuro.

Oxidación Biológica Asistida

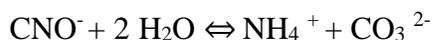
La capacidad de ciertas especies de microorganismos (bacterias, algas, etc.) para degradar ciertos tipos de compuestos de cianuro y amonio, así como para acumular (por ingestión) metales pesados es conocida desde hace tiempo. Estos métodos fueron empleados por primera vez a escala industrial para el tratamiento de efluentes de procesos de cianuración en minería de oro en

el distrito minero de Homestake (Dakota del Sur, USA) en 1984, y han sido operativos con éxito en algunas otras plantas desde entonces (Marsden y House, 1993).

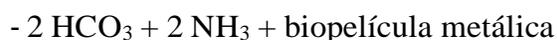
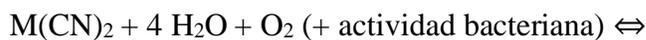
El proceso requiere una adaptación gradual de especies de bacterias mutantes a hábitats con altas concentraciones de cianuro libre, tiocianato y metales pesados. Así por ejemplo, en el caso de Homestake, la bacteria más adecuada fue una variedad de la cepa *Peudomonas* (“rod-type”), que resulta efectiva a 30 °C y en un rango de pH entre 7 y 8,5 (Smith y Mudder, 1991). El fundamento de la técnica es la consecución de un elevado ratio de conversión metabólica de cianuro a cianato (bio-oxidación) mediante la actividad bacteriana, teniendo en cuenta que, tanto el carbono como el nitrógeno son nutrientes:



El cianato producido es entonces hidrolizado para producir ion amonio e ion carbonato:



En las condiciones de operación, los nitratos y los nitritos no sufren transformación alguna, y no se produce ácido sulfhídrico, pero el ion amonio liberado es considerado como tóxico, con lo que debe ser tratado, generalmente por desnitrificación, antes de la descarga. La mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados, y los metales adsorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias, mediante el siguiente proceso:



, donde M representa un metal divalente (Fe, Zn, Ni, Cu, etc.).

El régimen de degradación de los complejos de cianuro metálicos decrece en el siguiente orden (Marsden y House, 1993): Zn>Ni>Cu>Fe, aunque incluso los ferricianuros más estables llegan a ser degradados por esta vía.

A su vez, el tiocianato que pueda haber en la solución también se oxidará de forma instantánea según la siguiente expresión:



Es importante hacer notar que la población bacteriana considerada vive, en parte, de la oxidación del cianuro y del tiocianato, pero necesita de algunos otros componentes (nutrientes) para desarrollarse (principalmente P y Na). Se hace entonces necesaria la adición al sistema de ácido fosfórico y de carbonato de sodio. Como el objetivo final es una detoxificación total de la solución, es inevitable el empleo de una segunda etapa para eliminar el ion amonio y el amoníaco producidos. Este proceso, que genera ion nitrito e ion nitrato, se denomina “nitrificación”, y se logra mediante la actividad de ciertas bacterias aerobias. Las reacciones más relevantes de la descomposición son:



Algunas de las reacciones anteriormente descritas, son alcanzadas a velocidad adecuada únicamente por vía microbiológica, y no pueden ser reproducidas en las mismas condiciones cinéticas únicamente por procedimientos químicos.

Debido a que la oxidación biológica es un método natural, los efluentes tratados por esta vía suelen poseer unas calidades finales más adecuadas para una descarga directa que los detoxificados por algunos métodos activos, como los previamente descritos. La degradación

biológica, junto con la adsorción de compuestos tóxicos por la biomasa, ha demostrado ser capaz de eliminar el 92 % del cianuro total, más del 99 % del cianuro WAD y más de un 95 % de cobre y otros metales tóxicos (Homestake, Marsden y House, 1993). Además, los costes de establecimiento y operación del sistema son competitivos con los de los métodos de oxidación química. En la Tabla 2.2 se recogen las principales condiciones de la biodegradación de compuestos cianurados, la especie responsable y la reacción que se lleva a cabo.

Tabla 2.2

Comparación de las condiciones aerobias y anaerobias para el biotratamiento de cianuro

| CONDICIONES | COMPUESTO DEGRADADO | MICROBIO | REACCION |
|-------------|---------------------|--------------------------------|--|
| Aerobias | HCN | <i>Stemphylium loti</i> | $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCONH}_2$ |
| | HCN | <i>Alcaligenes xylooxidans</i> | - |
| | NaCN | <i>Pseudomonas putida</i> | - |
| | KCN | <i>Pseudomonas Stutzeri</i> | - |
| | KCN | <i>Bacillus pumillas</i> | - |
| | Cianuros Organicos | <i>Pseudomonas Aeruginosa</i> | - |
| Anerobias | HCN vía HCNO | <i>Pseudomonas fluorescens</i> | $\text{ADH} + \text{H}^+ + \text{HCN} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+$; $\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ |
| | HCN | Cultivos mixtos | $\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+$ |

Fuente: Fernández, 2007

a) Pseudomonas

Pseudomona significa “unidad falsa”, derivado del griego pseudo (“falso”) y monas (“una unidad”). El término “mónada” fue utilizado en la historia temprana de la microbiología para denotar organismos uni-celulares.

Estas bacterias se encontraban en el agua, razón por la que fueron observados tempranamente en la historia de la microbiología. En nombre *Pseudomonas* fue definido en 1894 como género de Gram-negativo.

Las *Pseudomonas* fueron aisladas de muchos lugares naturales y una gran cantidad de nombres de la especie fueron asignados originalmente al género.

La importancia de *Pseudomonas* se inició cuando se comprobó su capacidad de inhibir los coliformes, siendo los indicadores de contaminación de agua más usados en el mundo, se corre un riesgo de consumir agua con índice de coliformes cero los cuales podrían estar inhibidos por *Pseudomonas*.

Estudios efectuados por Roberts, NC y colaboradores en 1982 determinaron que especies del genero *Pseudomonas* producen una sustancia denominada “Pseudocin” (PLS) que inhibe el crecimiento de *E. coli*, *Enterobacteraerognes*, *Critrobacterfreundii* y *Klebsiella sp* por lo que se considera que aun cuando las agua tratadas muestren estar libre de coliformes no se puede asegurar su potabilidad (Ontiveros, 1983).

Algunos miembros del género *Pseudomonas* pueden metabolizar agentes contaminantes químicos en el ambiente, y consecuentemente pueden ser utilizados para procesos de biorremediación. Es así que estudios realizados determinan las siguientes especies idóneas para la degradación biológica de ciertos compuestos.

P. alcaligenes, que puede degradar hidrocarburos aromáticos policíclicos

P. mendocina, degrada tolueno

P. pseudoalcaligenes puede utilizar cianuro como fuente de nitrógeno

P. resinovorans, degrada carbazol (compuesto orgánico heterocíclico empleado en tratamiento de enfermedades microbianas y fúngicas)

P. veronise ha demostrado que puede degradar una variedad de compuestos aromáticos simples.

P. putida tiene la capacidad de degradar solventes orgánicos como por ejemplo el tolueno. Esta bacteria puede degradar tetracloruro de carbono.

Según Golovlerva et al (1990), las *Pseudomonas* son las bacterias más eficientes en la degradación compuestos tóxicos. La degradación de estas bacterias depende de las condiciones ambientales óptimas para su desarrollo, del tiempo de contacto con el contaminante y de su versatilidad fisiológica.

2.2.6.1 Inmovilización de células

La inmovilización de células es un proceso en el que se confina o localiza a la célula en una región definida del espacio, para dar lugar a formas insolubles que retienen su actividad catalítica y que pueden ser reutilizadas repetidamente.

Este concepto también se aplica a las enzimas debido a que a menudo son lábiles y no son fácilmente reutilizables, de modo que el concepto de enzimas inmovilizadas en cuanto a los catalizadores reusables estabilizados tiene un gran atractivo en la intensificación del proceso y, por lo tanto, afecta la economía de éste.

La inmovilización de células comenzó en los años 70; durante este tiempo de estudio se ha podido establecer que el uso de células inmovilizadas en lugar de aquellas cultivadas en un proceso intermitente normal tiene las siguientes ventajas:

Las fermentaciones en lotes se pueden reemplazar por reacciones continuas.

Las células inmovilizadas permiten el uso de una densidad celular considerablemente mayor, con lo que se logra una mayor eficacia del proceso.

Muchas enzimas o metabolitos solo son activos en la fase celular estacionaria o de reposo; en un sistema de inmovilización las células se pueden retener en este estado (Scragg, 2000).

La inmovilización de células, entonces, es una técnica atractiva para fijar y retener biomasa en materiales sintéticos o naturales, bajo un rango de condiciones de operación físicas y bioquímicas. Las ventajas de esta técnica incluyen la retención de biomasa en el ambiente de trabajo, fácil separación de productos desde la célula y una alta densidad celular local.

Los criterios para seleccionar un método de inmovilización celular son:

- Debe ser seguro. El enorme costo para la determinación de la seguridad de un producto significa que se debe evitar el uso de reactivos químicos novedosos y se debe usar materiales aceptables para su aplicación en alimentos.
- El proceso no debe ser complicado, puesto que el uso de soportes caros y procedimientos largos aumentará los costos del proceso.
- Debe ser suave con el fin de mantener la viabilidad celular, la integridad de la membrana o la actividad enzimática.

- La actividad celular se debe mantener tanto como sea posible. Esto implica la unión firme de las células al fin de evitar pérdidas por fuga de células, pero no tan extremas como para provocar restricciones difusionales (Scragg, 2000).

2.2.7 BIOFILTROS

Es el montaje más típico dentro de la tecnología de tratamientos biológicos. Los microorganismos se encuentran inmovilizados en un lecho que normalmente es de tipo orgánico (turba, serrín, compost, etc.), aunque también puede ser material inerte con mezcla de orgánico. El fluido a depurar se hace pasar en primer lugar por una cámara de humidificación con el objetivo de proporcionar la humedad necesaria para la óptima biodegradación. Se hace pasar el fluido por el lecho de microorganismos de forma que se obtiene una corriente de fluido depurada a la salida del biofiltro. Será necesario el riego periódico del lecho con líquido de cultivo, a fin de cubrir las necesidades de los microorganismos en cuanto a nutrientes.

2.2.7.1 Biofiltro percolador

En esta modalidad de biofiltro se tiene una columna de relleno en el cual existen microorganismos inmovilizados y a través del cual se ponen en contacto el fluido a depurar y un líquido que gotea desde la parte superior. El contacto puede ser bien a contracorriente o en paralelo. El líquido consiste en una solución que contiene todos los componentes y nutrientes necesarios para que los microorganismos desarrollen su óptima actividad.

La principal innovación de este montaje es la recirculación del medio de cultivo a través de la columna. El líquido es tomado de la parte inferior de la columna y almacenado en un tanque,

desde el cual es recirculado de nuevo a la columna. La recirculación presenta varias ventajas tales como la eliminación de productos intermedios de reacción (lavado del relleno) y una mayor facilidad para el control de variables tales como el pH o la composición del medio. El principal inconveniente de este sistema es que no es factible de ser aplicado para la eliminación de aquellos contaminantes cuya solubilidad en agua sea baja, ya que la etapa limitante del proceso es la absorción del gas en el líquido. De esta forma, en la literatura se encuentra que este montaje es aplicable para aquellos contaminantes con una constante de Henry no mayor que 0,1.

2.2.7.2 Biolavador

El biolavador consiste en dos equipos: una columna de absorción y un reactor de lodos activos. El aire contaminado se hace pasar en primer lugar por la columna de absorción en contracorriente con el agua descendiente en la cual los contaminantes se disuelven. De esta forma, de la columna de absorción salen dos corrientes: la corriente de gas depurada y una corriente de agua que contiene los contaminantes. La corriente de agua pasa al reactor de lodos activos donde los contaminantes son degradados. Del reactor sale una corriente de lodos que requerirá ser tratada posteriormente.

Este montaje supone una mejora de los biofiltros percoladores en dos aspectos:

- Mejora de la absorción de los contaminantes en el líquido al existir una etapa dedicada a ello.
- Aumenta el tiempo que los microorganismos tienen para biodegradar los contaminantes en el tanque.

Las principales desventajas de este sistema son, por una parte, el mayor costo asociado debido a la presencia de dos equipos en vez de uno y, por otra parte, el hecho de que sólo es aplicable para contaminantes muy solubles en agua (constante de Henry no mayor que 0,01).

2.3 DEFINICION DE TERMINOS BASICOS

Cianuro libre: esta denominación comprende tanto al HCN molecular como al ion cianuro. Esta terminología se emplea tanto para la descripción analítica del cianuro como para evaluar su toxicidad. Un hecho relevante a significar es que se calcula una vida media del HCN en el aire que varía entre 1 y 3 años

Cianuro total (CNT): Los almidones naturales pueden modificarse químicamente para producir cambios físicos que contribuyen a la estabilidad, apariencia, comodidad y funcionamiento en la preparación de los alimentos.

Compuestos simples de cianuro: se trata de compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (CN^-) por oxidación.

Compuestos complejos de cianuro: son compuestos que se disocian en el agua liberando un catión y un anión que contiene ion cianuro. El anión, denominado complejo, puede seguir disociándose produciendo en última instancia un catión y varios aniones cianuro.

Cianuro Disociable con Acido Débil o cianuro WAD (Weak Acid Dissociable): es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil (normalmente a pH 4.5). Proceden de cianuros de cadmio, cobre, níquel, plata y zinc, entre otros, y producen concentraciones ambientales significativas de cianuro libre.

Cianuro Disociable en Acido Fuerte o cianuro SAD (Strong Acid Dissociable): es otro término analítico utilizado para designar a compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero que se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (en torno a 2,0).

Tiempo de retención hidráulica (TRH): es el tiempo que una unidad de fluido permanece en un recipiente, es decir el tiempo que el líquido que entra en el recipiente tarda en salir del mismo.

III. MATERIALES Y METODOS

3.1 POBLACIÓN Y MUESTRA

La población estuvo constituida los efluentes de la industria minera, en especial la extracción de oro.

La muestra se elaboró con soluciones sintéticas de cianuro de sodio con concentración similar a la que se obtiene un relave de la metalurgia de oro.

Para cada valor de pH, se preparó 3 litros de solución sintética con una concentración de 400 ppm.

3.2. EQUIPOS Y MATERIALES DE LABORATORIO

3.2.1 Para adecuación del inóculo (*Pseudomonas*)

- Placa de Petri
- Tubos de ensayo
- Mecheros
- Cocina eléctrica
- Viales
- Asa de siembra
- Soluciones de cianuro de sodio, 50, 100, 150, 200, 250, 300 y 350 ppm
- solución de NaOH
- Medio sales minerales.
- Estufa

3.2.2 Para proceso de biofiltración

- pH-metro
- termómetro
- balanza analítica
- biofiltro
- solución de NaOH
- compresora de aire
- Piedra caliza
- Equipo de venoclisis
- Mechero
- Taper, 2 litros cada uno

3.2.3 Para el análisis de cianuro

- Fotómetro Multiparametro de Sobremesa, HANNA C200
- Reactivo HI 93714A -0
- Reactivo HI 93714B -0
- Reactivo HI 93714C -0

3.3 PROCEDIMIENTO

3.3.1 Adaptación de *Pseudomonas* spp., al cianuro

El inóculo se obtuvo de 10 ml de agua residual obtenida del dren de Lambayeque. Se diluyó con 90 ml de agua destilada y se sembró en placa de Petri. Se procedió luego a su aislamiento y determinación del género *Pseudomonas*.

La adaptación fue secuencial empezando con 50 ppm hasta llegar a 350 ppm en intervalos de 50 ppm. Como fuente de alimentación adicional y regulada se utilizó un medio de sales minerales constituido por:

Tabla 3.1

Medio sales minerales para crianza de Pseudomonas en medio con cianuro

| MEDIO SALES MINERALES | |
|--|---------|
| GLUCOSA | 1 gr |
| NH_4SO_4 | 0.25 gr |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 0.1 gr |
| $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ | 0.04 gr |

Fuente: Elaboración propia

El pH se regulo con solución de hidróxido de sodio a valor de 11, óptimo para la adaptación de pseudomonas

La solución de sales minerales y cianuro (90 ml) se esterilizaron por ebullición por tres veces repetidas, para luego ser enfriadas. Con el contenido frio a cada muestra se fue adicionando concentraciones de cianuro cada vez más elevadas. Cada 72 horas la concentración de cianuro se fue cambiando desde 50 hasta 350 en intervalos de 50 ppm. Un esquema simplificado se muestra en la Figura 3.1.

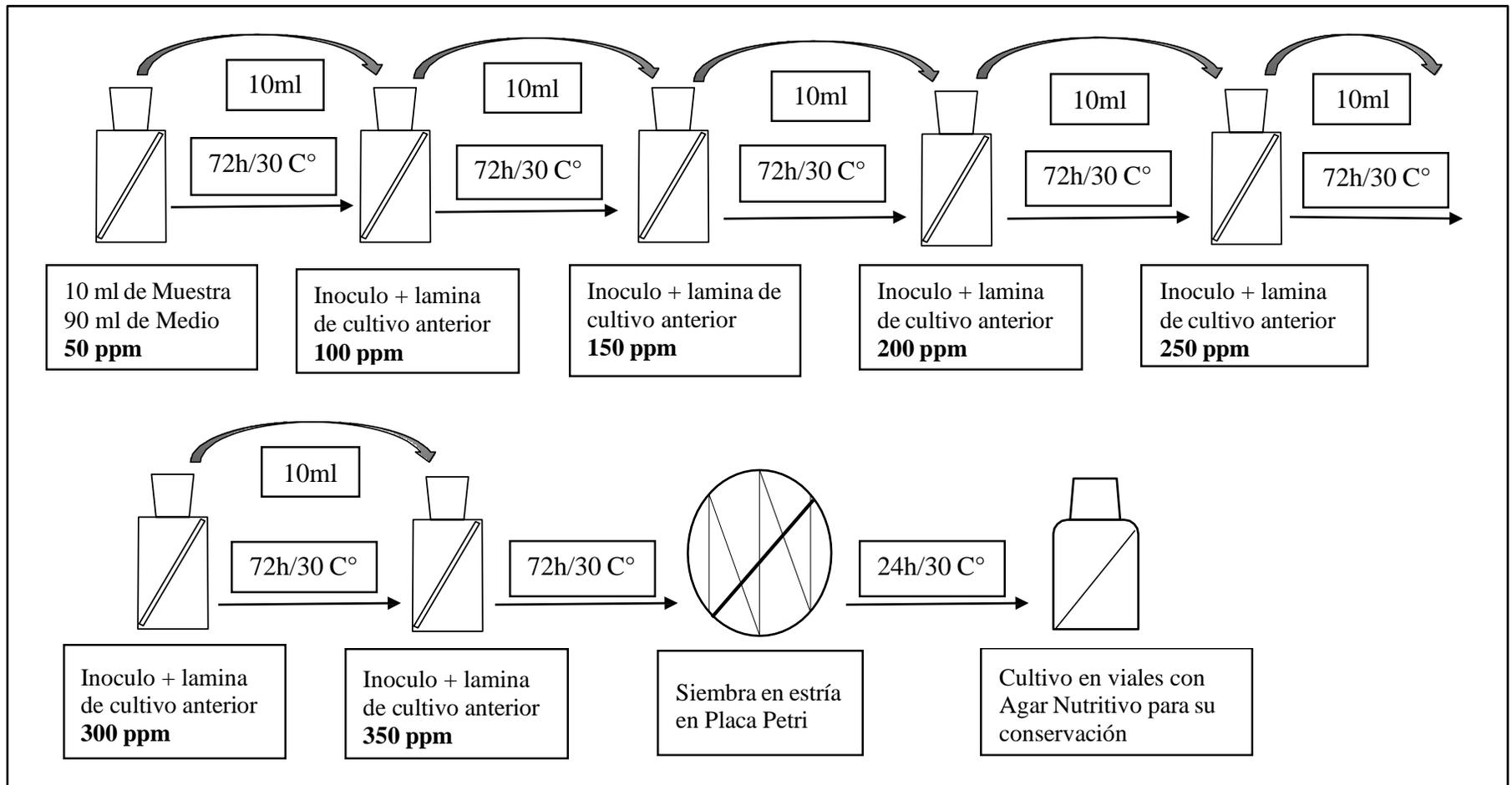


Figura 3.1 Marcha de Adaptación de *Pseudomonas* Spp a 350 Ppm de Cianuro de Sodio.

Fuente: Elaboración propia. Al finalizar el proceso se obtuvo una *Pseudomonas* adaptada a consumir cianuro de sodio.

3.3.2 Construcción del biofiltro

Se construyó un biofiltro utilizando una botella de 2 litros de capacidad. Dentro del biofiltro se sostuvo con una malla cerca de 1.5 kg de piedra caliza molida a tamaño de 1 cm. A la botella invertida se adaptó en la parte inferior dos entradas, una para la solución de cianuro de sodio y otra para aire. El aire fue inyectado con una compresora de pecera de 0.5 fcm y se aseguró la esterilidad haciéndolo pasar por una trampa de solución de cloruro de sodio al 20%. En la parte superior se adaptó una salida de la solución biodegradada. El esquema del biofiltro se muestra en la Figura 3.2.

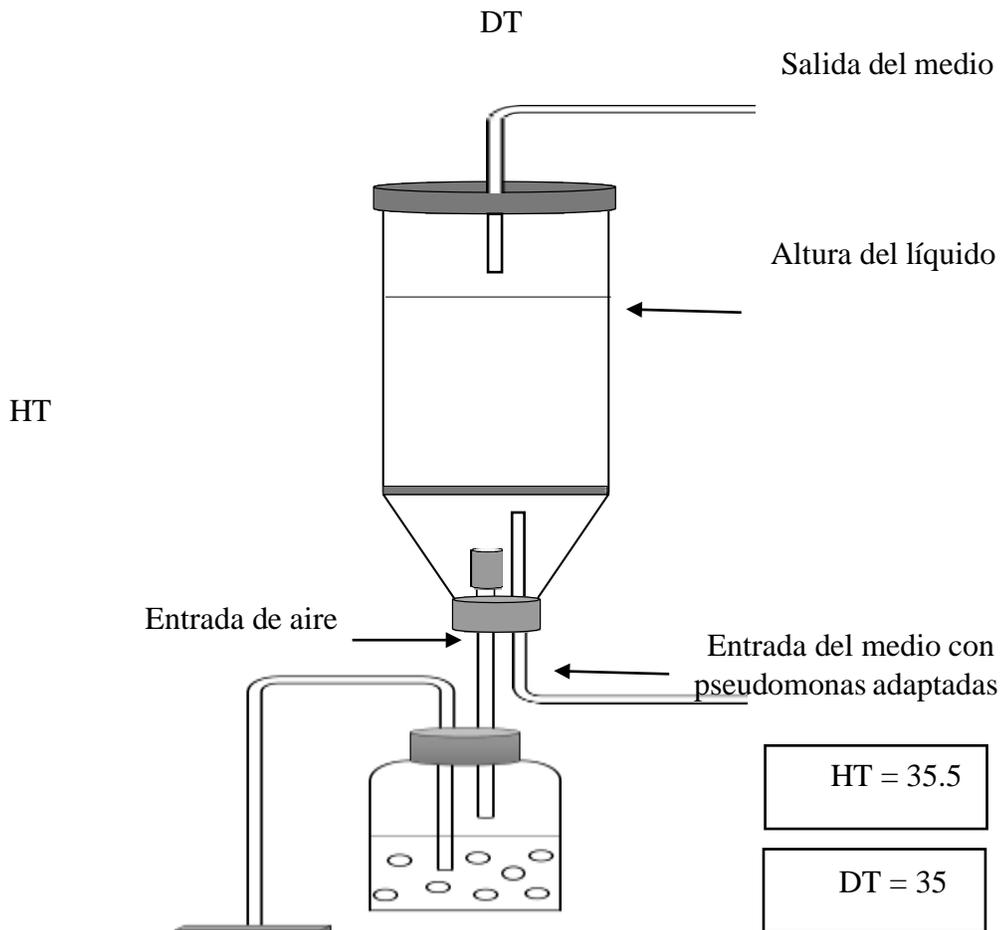


Figura 3.2 Diseño de Biofiltro con Pseudomonas Inmovilizadas.

Fuente: Elaboración propia

Para la alimentación de la solución se utilizó un taper de 2.5 litros colocado en una parte más elevada que el biofiltro para su escurrimiento continuo y regulable con válvula. Para la recepción del efluente del biofiltro se utilizó otro taper de 2.5 litros.

3.3.3 Inmovilización de *Pseudomonas* en el soporte del biofiltro

Como soporte de las bacterias se utilizó piedra caliza triturada a aproximadamente a 1 cm de tamaño. La piedra se distribuyó sobre una malla ocupando una altura de 10 cm y 35 cm de diámetro. Para la inmovilización de las bacterias se utilizó un inóculo de 200 ml con *Pseudomonas* adaptadas al consumo de cianuro. Se utilizó 1,8 litros de medio mínimo sal esterilizada y constituida por:

Tabla 3.2

Medio mínimo sales para Inmovilización de Pseudomonas adaptadas con cianuro de sodio

| COMPOSICIÓN MEDIO MINIMO | |
|---------------------------------|---------|
| SALES | |
| NH_4SO_4 | 0.25 gr |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 0.1 gr |
| $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ | 0.04 gr |

Fuente: Elaboración propia

El contenido de cianuro para la inmovilización de las bacterias fue de 200 ppm, el pH se regulo a 11,0 y se hizo recirculación por cuatro días, después del cual se hizo un conteo de células, comprobando su inmovilización.

3.3.4 Funcionamiento del biofiltro

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo con soluciones sintéticas de cianuro de sodio a una concentración de 400 ppm, al cual se adiciono medio mínimo sales en una proporción de 250 ml para 2 litros de solución.

Se ajustó el flujo con llave de control para que los tiempos de retención hidráulica (TRH) sean 10, 20 y 30 horas. El pH se regulo con solución de hidróxido de sodio a valores de 8, 10 y 12. Se hizo las respectivas combinaciones para un diseño factorial de dos factores y tres niveles, es decir nueve combinaciones. Cada combinación se repitió tres veces, con lo cual se realizó 27 ensayos.

Para cada combinación de pH y TRH se dejó pasar el efluente durante el tiempo previsto y se tomó una muestra de 250 mL en la salida para determinar el contenido de cianuro con el fotómetro multiparametro HANNA C200. El efluente recogido se reciclo manualmente al depósito de alimentación cada 6 horas. Todo el proceso se operó en circuito cerrado para evitar fugas de cianuro.

IV. RESULTADOS

4.1 Contenido de cianuro después de la biodegradación con *Pseudomonas*

De las nueve combinaciones de pH y tiempo de retención hidráulica (TRH) se obtuvieron 9 combinaciones. Cada combinación se repitió tres veces dando como resultado los valores mostrados en la Tabla 4.1

Tabla 4.1

Contenido de cianuro en el efluente después de la biodegradación de soluciones sintéticas con concentración inicial de 400 ppm de cianuro

| RETENCION HIDRAULICA | 10 horas | 20 horas | 30 horas |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| Ph | | | |
| 8 | 4.4 | 3.8 | 2.1 |
| | 5.1 | 3.2 | 2.6 |
| | 4.8 | 3.5 | 2.3 |
| 10 | 3.7 | 2.9 | 1.9 |
| | 4.2 | 2.8 | 2.1 |
| | 3.9 | 2.4 | 1.7 |
| 12 | 3.3 | 1.1 | 0.6 |
| | 3.5 | 1.3 | 0.5 |
| | 3.1 | 0.9 | 0.8 |

Fuente: Elaboración Propia

Con los valores anteriores se calculó el grado de biodegradación, que matemáticamente es igual a la concentración inicial (400 ppm) menos la concentración de salida (valores de la Tabla 4.1) entre la concentración inicial multiplicada por 100. Los resultados y el promedio se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2

Porcentaje de biodegradación de soluciones sintéticas de cianuro (400 ppm) con Pseudomonas inmovilizadas

| RETENCION HIDRAULICA | 10 HORAS | 20 HORAS | 30 HORAS |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| pH | | | |
| 8 | 98.900 | 99.050 | 99.475 |
| | 98.725 | 99.200 | 99.350 |
| | 98.800 | 99.125 | 99.425 |
| Promedio | 98.8083 | 99.125 | 99.4167 |
| 10 | 99.075 | 99.275 | 99.525 |
| | 98.950 | 99.300 | 99.475 |
| | 99.025 | 99.400 | 99.575 |
| Promedio | 99.017 | 99.325 | 99.525 |
| 12 | 99.175 | 99.725 | 99.850 |
| | 99.125 | 99.675 | 99.875 |
| | 99.225 | 99.775 | |
| Promedio | 99.175 | 99.725 | 99.8417 |

Fuente: Elaboración Propia

Para determinar el efecto de cada variable independiente (TRH y pH) se realizó un análisis factorial de varianza utilizando el programa IBM-SPSS V20. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Análisis factorial de varianza del efecto del pH y TRH sobre el grado de biodegradación de solución de cianuro de sodio (400 pmm) utilizando Pseudomonas inmovilizadas.

| Pruebas de los efectos inter-sujetos | | | | | |
|---|---------------------------|----|------------------|---------------|------|
| Variable dependiente: BIODEGRADACION | | | | | |
| Origen | Suma de cuadrados tipo II | gl | Media cuadrática | F | Sig. |
| Modelo corregido | 2,699 ^a | 8 | ,337 | 87,806 | ,000 |
| Intersección | 266387,167 | 1 | 266387,167 | 69324853, 163 | ,000 |
| THR | 1,644 | 2 | ,822 | 213,873 | ,000 |
| pH | ,990 | 2 | ,495 | 128,789 | ,000 |
| THR * pH | ,066 | 4 | ,016 | 4,280 | ,013 |
| Error | ,069 | 18 | ,004 | | |
| Total | 266389,936 | 27 | | | |
| Total corregida | 2,768 | 26 | | | |

a. R cuadrado = ,975 (R cuadrado corregida = ,964)

Fuente: Elaboración Propia

V. DISCUSION

De la Tabla 4.1 se deduce que solo las combinaciones de pH 12 y tiempos de retención hidráulica de 10 y 20 horas produjeron niveles de cianuro en el efluente biodegradado cercanos a los permitidos por el Decreto Supremo N°010-2010-MINAM del gobierno peruano que limita como nivel máximo permisible para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas a 1 ppm como límite en cualquier momento y 0,8 ppm como límite para el promedio anual. Los otros valores de las otras combinaciones, si bien es cierto no son tan elevados pero supera los niveles permitidos.

La mejor manera de evaluar la eficiencia del proceso es con el grado de biodegradación que se presenta en la Tabla 4.2. El valor más bajo obtenido es con pH de 8 y TRH de 10 horas, que en promedio fue 98.8 %. Este valor es menor que el lograron Naranjo y Santa María (2006), que en promedio obtuvieron un porcentaje de degradación de cianuro con *Pseudomonas* de 99.12%. La diferencia está en que Naranjo y Santa María trabajaron con concentraciones de cianuro de 15 ppm, en cambio en el presente trabajo de investigación se trabajó con *Pseudomonas* adaptadas a una concentración de cianuro de 350 ppm y en la parte experimental se usó 400 ppm, similar a la concentración de los relaves mineros de la industria de oro. Sin embargo, para la combinación de pH 8 y TRH de 10 horas el valor de grado de biodegradación obtenido es mayor que el obtenido por Marín, Ochoa y Prado en 2011, quienes obtuvieron un grado de biodegradación del cianuro con *Pseudomonas* de 92%. Esta diferencia notable con el obtenido en presente trabajo de investigación sería que los

Marín y colaboradores realizaron la biorremediación in situ, lo cual significa que las soluciones que emplearon tuvieron una mayor complejidad por la presencia de complejos ciano-metálicos que también son una fuente de nitrógeno competitiva. Otra diferencia notable con la investigación de Marín y colaboradores es que ellos emplearon cepas nativas y en la presente investigación se ha empleado bacterias seleccionadas y acondicionadas a la asimilación paulatina de cianuro a niveles superiores que otros autores.

A pesar de los altos niveles de biodegradación obtenida en la presente investigación sólo las combinaciones de pH 12 y tiempos de retención hidráulica de 20 horas y 30 horas, que en promedio llegaron a 99.725% y 99.8417% llegaron a niveles permisibles del contenido de cianuro según las normas peruanas para efluentes mineros.

Los altos niveles de biodegradación logrados son cercanos al logrado por Naveen y colabores (2011) quienes con una concentración inicial de 150 ppm lograron 99.3% de biodegradación, lo cual significa 1.05 ppm de cianuro en el efluente del biofiltro. Ellos también emplearon *Pseudomonas* inmovilizadas, pero el soporte fue carbón activado granular en lugar del carbonato de calcio empleado en la presente investigación.

De los diferentes resultados encontrados por otros autores se observa que los tiempos de retención hidráulica varían entre 48 a 72 horas. Los tiempos empleados en el presente trabajo varían de 10 a 30 horas. Se deduce que los menores tiempos logrados en el presente trabajo se debe a la adaptación de las bacterias a un alto contenido de cianuro (350 ppm). Hay similitud con los resultados encontrados por Adams, Komen y Pickett (2010) quienes trabajaron con soluciones sintéticas de cianuro

de sodio con concentración de 350 ppm y lograron disminuir con *Pseudomonas* inmovilizadas a niveles de 30 ppm en solo 8 horas, y hasta menos de 1.0 ppm en cerca de 25 horas.

La concentración máxima de cianuro que puede resistir una cepa de *Pseudomonas* es de 2000 ppm, y se puede llegar a concentraciones de hasta $1,18563 \times 10^{13}$ (Marín, Ocho y Prado, 2010). Las concentraciones empleadas en la presente investigación se consideran por lo tanto aceptables.

Los resultados del análisis factorial de varianza (Tabla 4.3) nos indica que las variables ensayadas (TRH y pH) tienen influencia sobre el grado de biodegradación de la cepa de *Pseudomonas* inmovilizadas sobre piedra caliza. La influencia es individual como combinada. De acuerdo al valor de F la variable que tiene una mayor influencia es el tiempo de retención hidráulica, seguida del pH que tiene una menor influencia. El efecto combinado es menor que cada variables independiente. Por lo tanto se debe tener mayor cuidado en el tiempo de retención hidráulica.

VI. CONCLUSIONES

Se determinó el efecto del pH y el tiempo de retención hidráulica sobre el grado de biodegradación de cianuro con *Pseudomonas* inmovilizadas en un biofiltro.

Se halló que el factor que tiene mayor influencia es el tiempo de retención, seguido del pH. El efecto combinado de las dos variables independientes se menor.

El grado de biodegradación logrado es comparable con los logrados por otros autores.

Sólo las combinaciones de pH 12 y TRH de 20 y 30 horas lograron un nivel de concentración de cianuro que cumple las regulaciones peruanas (Decreto Supremo N°010-2010-MINAM)

Que la adaptación de *Pseudomonas* hasta niveles de 350 ppm de cianuro produce una alta velocidad de degradación de este cuando se compara con otros autores que adaptaron a la bacteria entre 15 a 100 ppm de cianuro.

VII. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio de biodegradación con la cepa de *Pseudomonas* aislada y adaptada en el presente estudio de investigación con soluciones reales de cianuro de sodio que se obtienen de los relaves mineros.

Adaptar la cepa de *Pseudomonas* a niveles de concentración de cianuro mayores a los 350 ppm utilizados en el presente estudio, con la finalidad de aumentar la velocidad de degradación y realizar pruebas con concentraciones más altas de cianuro.

Utilizar la cepa aislada y adaptada en la presente investigación en otros tipos de reactores diferentes al biofiltro para comparar la eficiencia.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADAMS, D., KOMEN, J. y PICKETT, T. 2010. **Biological Cyanide Degradation**. Applied Biosciences Corporation, Salt Lake City, UT, USA.

BOT, M. (2001). **Overview of Cyanide Treatment Methods**. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, p. 28-30.

FERNADEZ, P. B. (2007). **Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina**. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

GARCIA, F.J. & HUARIPAUCAR, Q.L., (2011). **Degradación Biológica del Cianuro Procedente de Plantas de Beneficio de Oro Mediante una Cepa Nativa *Pseudomonas* sp.** Tesis de pre-grado. Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica.

GURBUZ, F., HASAN, C., & AKCIL, A., (2009), **Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmus obliquus***, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1), pp 74-79.

HUERTAS, M.J., SAEZ, L.P., ROLDAN, M.D., LUQUE-ALMARGO, V.M., MARTINEZ-LUQUE, M., BLASCO, R., CASTILLO, F., MORENO-VIVIAN, C., AND GARCIA-GARCIA, I., (2010), **Alkaline cyanide degradation by *Pseudomonas psuedoalcaligenes* CECT5344 in a batch reactor: Influence of pH**, *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), pp 72-78.

LOGSDON, M.J.; HAGELSTEIN, K.; MUDDER, T.I. (2011). **El manejo del cianuro en la extracción del oro**. Concejo Internacional de Metales y Medio Ambiente- ICME. Canadá.

MARIN, V.L., OCHOA, R.J. & PRADO F.K., (2010). **“Análisis comparativo in vitro de la actividad biodegradadora de bacterias del genero *Pseudomonas* sp. y microorganismos**

nativos, para su uso en un proceso de biorremediación in situ de sales de cianuro”. Tesis de pregrado. Universidad Politécnica Salesiana. Sede Cuenca, Ecuador.

MARSDEN, J. & HOUSE, I. (1993). **The chemistry of gold extraction. Ed. Ellis Horwood. New York.**

MORILLO, M.J. & GUEVARA, G.J. (2015). **Degradación de cianuro de sodio por *Pseudomonas* sp. a dos temperaturas y tres pH. *Rebiolest*: 1(3): e40. Revista Científica de Estudiantes, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Nacional de Trujillo, Perú.**

NAVEEN, D., MAJUMDER, C., MONDAL, P. y DWIVEDI, S. 2011. **Biological Treatment of Cyanide Containing Wastewater. Research Journal of Chemical Sciences. Vol. 1(7), 15-21.**

OZEL, Y.K., GEDIKLI, S., AYTAR, P., UNAL, A., YAMAC, M., CABUK, A., AND KOLANKAYA, N. (2010), **New fungal biomass for cyanide biodegradation, Journal of Bioscience and Bioengineering, 110 (4), pp 431-435.**

RAMIREZ, V. (2010). **Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. An Fac med.; 71(1):54-61.**

RAWLS, R., (1997), **Earth is first organics, Chemical Engineering News, American Chemical Society, pp 20-22.**

RAYBUCK, S.A., (2002), **Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation, Biodegradation, 3, pp 3-18.**

SAARELA, K. & KUOKKANEN, T. (2004), **Alternative disposable methods for wastewater containing cyanide: Analytical studies on new electrolysis technology developed for total treatment of wastewater containing gold or silver cyanide, Pongracz E (ed.)**

**Proceeding of the waste minimization and resources use optimization conference,
University of Oulu, Finland, pp 107-121.**

**SCRAGG A.H. (2000). Células y enzimas inmovilizadas. En: Biotecnología para
Ingenieros, Sistemas biológicos en Procesos tecnológicos. Editorial Limisa. Pp 243-261**

**SMITH, A., MUDDER, T. (1991). The chemistry and treatment of cyanidation wastes.
Chapters 1, 2, 5 and 6. London, England: Mining Journal Books Limited.**

APENDICE

CIANURO

ESPECIFICACIONES

| | |
|------------|---|
| Rango | 0.000 a 0.200 mg/l |
| Resolución | 0.001 mg/l |
| Precisión | ± 0.005 mg/l ± 3% de la lectura |
| Desviación | ± 0.001 mg/l |
| Típica-EMC | |
| Emisor | Diodo Emisor de Luz @ 610 nm con una banda de corte para las interferencias. |
| Método | Adaptación del método piridina-pirazolona del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18ª edición. La reacción entre el cianuro y los reactivos produce una coloración naranja en la muestra. |

REACTIVOS REQUERIDOS

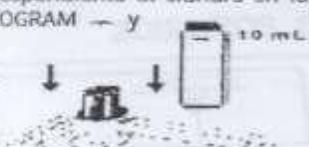
| Código | Descripción | Cantidad |
|-------------|-------------|-----------|
| HI 93714A-0 | Reactivo A | 1 cuchara |
| HI 93714B-0 | Reactivo B | 1 paquete |
| HI 93714C-0 | Reactivo C | 1 paquete |

JUEGO DE REACTIVOS

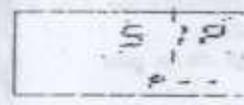
HI 93714-01 Reactivos para 100 análisis
 HI 93714-03 Reactivos para 300 análisis
 Ver página 128 para otros reactivos.

PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

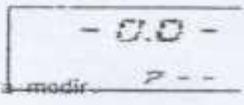
- Seleccione el número de program correspondiente al cianuro en la línea inferior del display pulsando PROGRAM — y ▲.
- Llene la cubeta hasta la marca de los 10 ml y cierre la tapa.
- Sitúe la cubeta en el alojamiento y asegúrese de que la muesca de la tapa está situada sobre la ranura.







- Pulse ZERO y el mensaje "SIP" parpadeará en el display. • Espere unos segundos y el display mostrará "0.0". El equipo está puesto a cero y preparado para medir.



53 Cianuro

Figura 4. Marcha para análisis de Cianuro .Manual De Instrucciones C200 Series Fotómetro Multiparametrico De Sobremesa Hanna

Fuente: Hanna Instruments

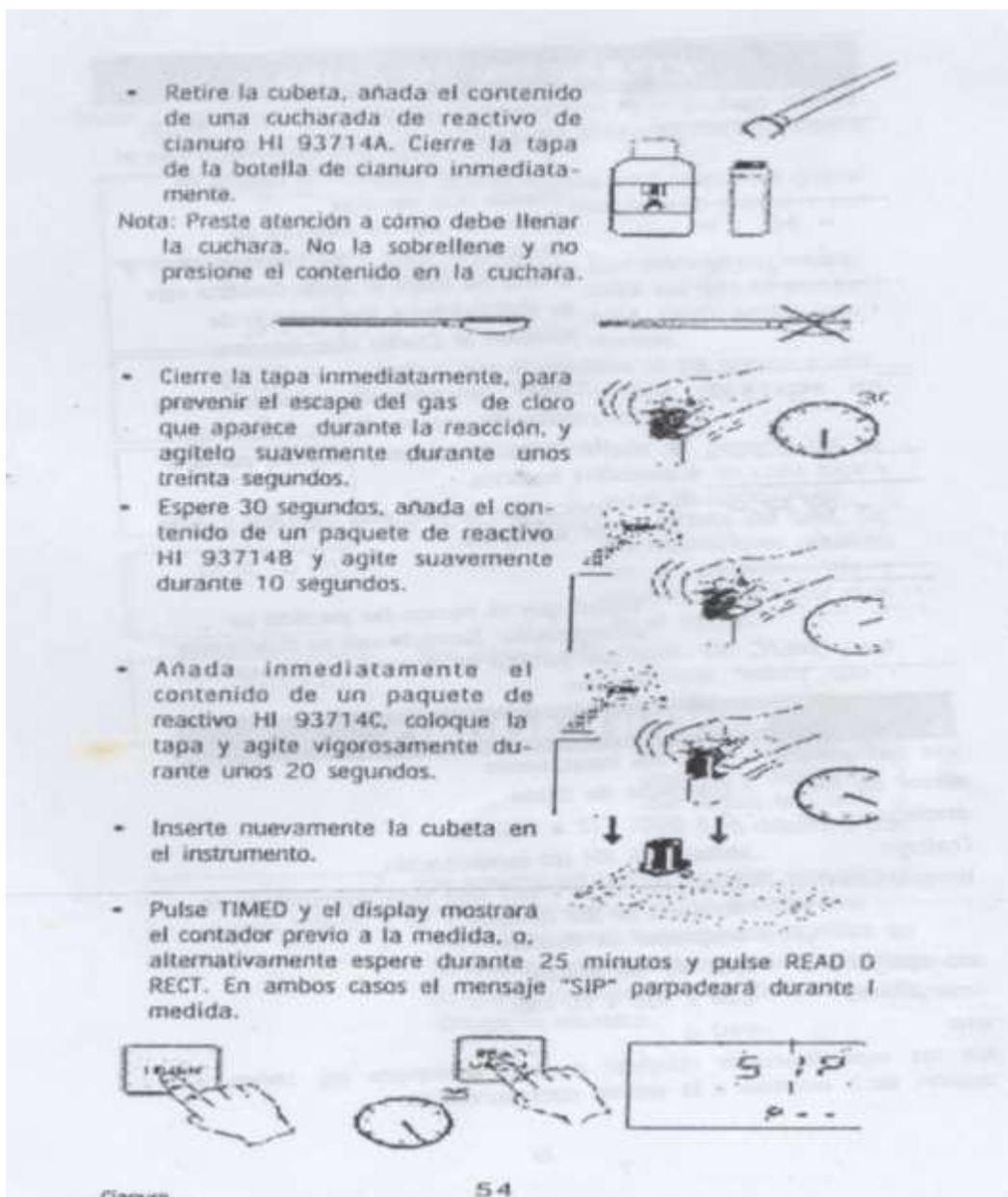


Figura 5 Manual De Instrucciones C200 Series Fotómetro Multiparametrico De Sobremesa Hanna

Fuente: Hanna Instruments

ANEXOS



Figura 6 Preparación de solución a 100 ppm de cianuro de sodio para la adaptación de Pseudomnas.

Fuente: Elaboración propia



Figura 7 Preparación de solución a 200 ppm de cianuro de sodio para la adaptación de pseudomnas.

Fuente: Elaboración propia



Figura 8 Preparación medio sales minerales

Fuente: Elaboración propia



Figura 9 Hervores medio sales minerales

Fuente: Elaboración propia



Figura 10 Tercer hervor medio sales minerales

Fuente: Elaboración propia



Figura 11 Adaptación de *Pseudomonas* Spp

Fuente: Elaboración propia



Figura 12 Adaptación de *pseudomonas* spp a 150 ppm de cianuro de sodio

Fuente: Elaboración propia



Figura 13 Adaptación de *pseudomonas* spp a 200 ppm de cianuro de sodio

Fuente: Elaboración propia



Figura 14 Adaptación de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio

Fuente: Elaboración propia



Figura 15 Siembra de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio

Fuente: Elaboración propia



Figura 16 Siembra en estría en placa petri de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio.

Fuente: Elaboración propia



Figura 17 Siembra en estría en viales de pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio.

Fuente: Elaboración propia



Figura 18 Viales con pseudomonas spp a 350 ppm de cianuro de sodio.

Fuente: Elaboración propia

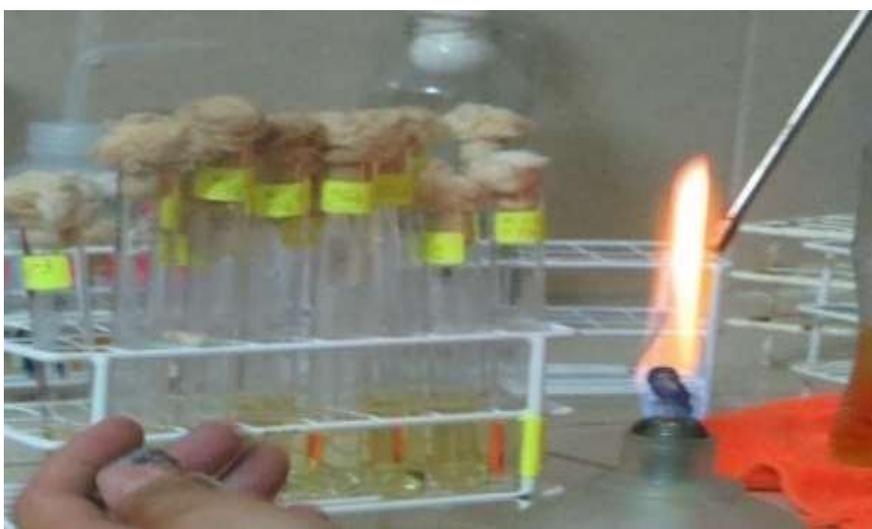


Figura 19 Preparación de inóculo.

Fuente: Elaboración propia



Figura 20 Armado del biofiltro conteniendo el inoculo y el medio mínimo sales

Fuente: Elaboración propia



Figura 21 Muestra pesada de cianuro de sodio.

Fuente: Elaboración propia



Figura 22 Biofiltro conteniendo las soluciones sintéticas de cianuro de sodio

Fuente: Elaboración propia



Figura 23 Muestras sintéticas a 400 ppm extraídas del biofiltro

Fuente: Elaboración propia



Figura 24 Fotocolorímetro Hanna

Fuente: Elaboración propia



Figura 25 Reactivos a, b y c utilizados para realizar las lecturas en el fotocolorímetro Hanna.

Fuente: Elaboración propia



Figura 26 Cambio de color de las muestras analizadas en el fotocolorímetro Hanna

Fuente: Elaboración propia



DECANATO

Siendo las 4 p.m. del día Viernes 16 de Marzo del 2018, se reunieron en la sala Multimedia de la FQIA, los miembros del Jurado de tesis "Efecto del PH y el tiempo de retención hidraulica durante la biodegradación de cianuro empleando pseudomonas inmovilizadas en un biofiltro" proyecto aprobado por decreto N° 062-2016-D-FQIA, del 04 de Marzo del 2016, el jurado fue nombrado quedando conformado por:

- 1 Msc. Ruben Enrique Vargas Lindo - Presidente.
- 2 Msc. Juan Carlos Diaz Visitacion - Secretaria.
- 3 Msc. Jaime Lucho Cieza Sanchez - Vocal.

El Acto de sustentación fue autorizado por el Decreto de reprogramación N° 099-2018-D-FQIA, de fecha 16 de Marzo del 2018, la tesis fue sustentada por las bachilleres Lilitana Rosallin Vargas SantaCruz y Monica Coronado Cumpa, con el asesoramiento del Msc. Pedro Ivan Coronado Zulueta, nombrado según decreto N° 640-2015-D-FQIA, del 29 de Octubre del 2015, El presidente del Jurado dio inicio al acto de sustentación dejando en dependa de la tesis a las bachilleres para su expositor, la cual tuvo una duración de 40 min. luego de la cual se procedio a las observaciones y preguntas del Jurado, las cuales fueron absueltas por las sustentantes. luego se procedio a la deliberación dandose el siguiente resultado.

Bachiller: Lilitana Rosallin Vargas SantaCruz, aprobado por unanimidad con mención de Muy Bueno.

Bachiller: Monica Coronado Cumpa, aprobado por unanimidad con mención de Muy Bueno.

Siendo las 5:15 pm., se procedio a la firma de la presente acta en señal de conformidad.

Msc. Ruben E. Vargas Lindo
Presidente.

Msc. Jaime L. Cieza Sanchez
Secretario.

(Handwritten signature)

Grafiresa

Msc. Pedro I. Coronado Zulueta.

CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD DE TESIS

Yo, **IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA**, Docente/Asesor de tesis/Revisor del trabajo de investigación, del (los) estudiante (s).

- **MONICA CORONADO CUMPA**

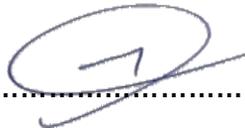
Titulada:

Efecto del pH y el tiempo de retención hidráulica durante la biodegradación de cianuro empleando Pseudomonas inmovilizadas en un biofiltro.

Luego de la revisión exhaustiva del documento constato que la misma tiene un índice de similitud de **20%** verificable en el reporte de similitud en el programa Turnitin.

La suscrita analizó dicho reporte y concluyo que cada una de las coincidencias detectadas no constituyen plagio. A mi leal saber y entender la tesis cumple con todas las normas para el uso de citas y referencias establecidas por la Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo.

Lambayeque, 30 de marzo del 2023.



.....
Dr. IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA

FIRMA DE ASESOR (A)

“Efecto del pH y el tiempo de retención hidráulica durante la biodegradación de cianuro empleando Pseudomonas inmovilizadas en un biofiltro”

INFORME DE ORIGINALIDAD

20%

INDICE DE SIMILITUD

18%

FUENTES DE INTERNET

3%

PUBLICACIONES

5%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

alicia.concytec.gob.pe

Fuente de Internet

2%

2

papersquimica.tripod.com.pe

Fuente de Internet

1%

3

pr50.quiminet.com

Fuente de Internet

1%

4

www.dspace.uce.edu.ec

Fuente de Internet

1%

5

qdoc.tips

Fuente de Internet

1%

6

Submitted to Universidad Nacional Pedro
Henríquez Ureña

Trabajo del estudiante

1%

7

ciest.com.mx

Fuente de Internet

1%

8

tesis.ucsm.edu.pe

Fuente de Internet

1%

Dr. IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA



| | | |
|----|--|------|
| 9 | www.eafit.edu.co Fuente de Internet | 1 % |
| 10 | Submitted to Universidad Técnica Nacional de Costa Rica Trabajo del estudiante | 1 % |
| 11 | www.ipublishing.co.in Fuente de Internet | 1 % |
| 12 | rev.aetox.es Fuente de Internet | 1 % |
| 13 | helvia.uco.es Fuente de Internet | 1 % |
| 14 | toxicologiavinueza.blogspot.com Fuente de Internet | 1 % |
| 15 | pt.slideshare.net Fuente de Internet | 1 % |
| 16 | lamineriaacieloabierto.blogspot.com Fuente de Internet | 1 % |
| 17 | www.bvsde.paho.org Fuente de Internet | 1 % |
| 18 | Submitted to unsaac Trabajo del estudiante | 1 % |
| 19 | bibliotecadigital.udea.edu.co Fuente de Internet | <1 % |
| 20 | cimav.repositorioinstitucional.mx Fuente de Internet | |

Dr. IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA

| | | |
|----|---|------|
| | | <1 % |
| 21 | www.revistas.unal.edu.co Fuente de Internet | <1 % |
| 22 | investigacion.unirioja.es Fuente de Internet | <1 % |
| 23 | www.smbb.com.mx Fuente de Internet | <1 % |
| 24 | Submitted to Universidad Nacional de Colombia Trabajo del estudiante | <1 % |
| 25 | sedici.unlp.edu.ar Fuente de Internet | <1 % |
| 26 | repositorio.unj.edu.pe Fuente de Internet | <1 % |
| 27 | www.doccity.com Fuente de Internet | <1 % |
| 28 | crusher.gravelwasher.com Fuente de Internet | <1 % |
| 29 | J. P. Sancho, B. Fernández, J. Ayala, M. P. García, A. Lavandeira. "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)", <i>Revista de Metalurgia</i> , 2010 Publicación | <1 % |

Dr. IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA

30 María Elena Ruiz Rivera, George Torres Dávila, Edgar Ruiz Lizama. "Diseño y desarrollo de un aplicativo móvil educativo para optimizar la comunicación e interacción entre los miembros de las instituciones educativas en tiempo real", Industrial Data, 2021
Publicación <1 %

31 jiim.frre.utn.edu.ar
Fuente de Internet <1 %

32 Submitted to Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo
Trabajo del estudiante <1 %

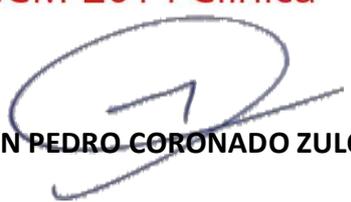
33 kipdf.com
Fuente de Internet <1 %

34 www.cao-ombudsman.org
Fuente de Internet <1 %

35 riaa.uaem.mx
Fuente de Internet <1 %

36 Submitted to BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA BIBLIOTECA
Trabajo del estudiante <1 %

37 Comité Editorial Revista Hechos Microbiológicos. "Memorias: XXII Congreso Latinoamericano de Microbiología - ALAM 2014 4 Congreso Colombiano de Microbiología - 4 CCM 2014 Clínica - <1 %


Dr. IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA

Bioanálisis - Industrial - Ambiental", Hechos Microbiológicos, 2015

Publicación

38 repositorio.espam.edu.ec <1 %
Fuente de Internet

39 2oaks.co.za <1 %
Fuente de Internet

40 Utleý, Loida Gonzalez. "Magical Realism and the Marvelous Real: A Literary and Cultural Analysis.", Texas A&M University - Kingsville, 2019 <1 %
Publicación

41 repositorio.umsa.bo <1 %
Fuente de Internet

42 Submitted to 95131 <1 %
Trabajo del estudiante

43 www.oefa.gob.pe <1 %
Fuente de Internet

44 repositorio.uwiener.edu.pe <1 %
Fuente de Internet

45 oa.upm.es <1 %
Fuente de Internet

46 repositorio.upla.edu.pe <1 %
Fuente de Internet

47 dspace.esPOCH.edu.ec <1 %
Fuente de Internet


Dr. IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA

<1 %

48 **nanopdf.com**
Fuente de Internet

<1 %

49 **repositorio.upct.es**
Fuente de Internet

<1 %

50 **Submitted to Universidad de Alicante**
Trabajo del estudiante

<1 %

51 **doczz.fr**
Fuente de Internet

<1 %

52 **repositorio.uss.edu.pe**
Fuente de Internet

<1 %

Excluir citas

Activo

Excluir coincidencias < 15 words

Excluir bibliografía

Activo


Dr. IVAN PEDRO CORONADO ZULOETA



Recibo digital

Este recibo confirma que su trabajo ha sido recibido por **Turnitin**. A continuación podrá ver la información del recibo con respecto a su entrega.

La primera página de tus entregas se muestra abajo.

Autor de la entrega: Coronado Cumpa Monica Vargas Santa Cruz Liliana Rosallin
Título del ejercicio: EDUCACION
Título de la entrega: "Efecto del pH y el tiempo de retención hidráulica durante la...
Nombre del archivo: Coronado_Cumpa_M_nica_y_Vargas_Santa_Cruz_Liliana_Rosa...
Tamaño del archivo: 1.02M
Total páginas: 82
Total de palabras: 13,620
Total de caracteres: 72,159
Fecha de entrega: 09-mar.-2023 03:49p. m. (UTC-0500)
Identificador de la entre... 2033290826



**UNIVERSIDAD NACIONAL
"PEDRO RUIZ GALLO"**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**"Efecto del pH y el tiempo de retención
hidráulica durante la biodegradación de
cianuro empleando Pseudomonas
inmovilizadas en un biofiltro"**

TESIS
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTADO POR LAS BACHILLERES:
Bach.: Coronado Cumpa Monica
Bach: Vargas Santa Cruz Liliana Rosallin

ASESOR:
ING. MSC. Pedro Iván Coronado Zuloeta

LAMBAYEQUE – PERÚ
2018