

DESCOMPOSICION DE CIANURO USANDO OZONO Y ÓXIDOS DE HIERRO

Decomposition of cyanide using ozone and iron oxides

EPISTEMUS

ISSN: 2007-8196 (electrónico)

Marleth Roxana Garza-Román ¹
Francisco Raúl Carrillo-Pedroza ²
Ma. De Jesús Soria-Aguilar ³
Nallely Guadalupe Picazo-Rodríguez ⁴

Recibido: 22 / 10 / 2021

Aceptado: 25 / 03 / 2022

Publicado: 08 / 04 / 2022

DOI: <https://doi.org/10.36790/epistemus.v15i31.202>

Autor de Correspondencia:

Marleth Roxana Garza Román

Correo: marleth.garza@uadec.edu.mx

Resumen

La cianuración ha sido por años el proceso más empleado para la extracción de oro, sin embargo, las soluciones resultantes afectan al medio ambiente ya que son tóxicas y complejas. Algunos de los procesos convencionales para la eliminación de cianuro es la oxidación, no obstante, esta puede resultar lenta. Debido a lo anterior el presente trabajo se enfoca en la eliminación de cianuro con procesos de oxidación avanzada catalítica como lo son el ozono y los óxidos de hierro. Las pruebas experimentales se desarrollaron bajo condiciones controladas a nivel laboratorio, usando óxidos de hierro como catalizadores. Los resultados mostraron que al agregar 1 g/L de óxidos de hierro, la concentración inicial de cianuro (250 ppm) se lograron disminuir a 11.9 ppm en un promedio de 11 minutos, por otro lado, en las pruebas que no usaron dichos óxidos a este tiempo se tenían 150 ppm de cianuro en la solución.

Palabras clave: descomposición, cianuro, procesos de oxidación avanzada, óxidos de hierro.

Abstract

Cyanidation has been for years the most used process for gold extraction; however, the resulting solutions affect the environment as they are toxic and complex. Some of the conventional processes for the elimination of cyanide is oxidation, however, this can be slow. Due to the above, this work focuses on the elimination of cyanide with advanced catalytic oxidation processes such as ozone and iron oxides. The experimental tests were developed under controlled conditions at the laboratory level, using iron oxides as catalysts. The results showed that by adding 1 g / L of iron oxides, the initial concentration of cyanide (250 ppm) was reduced to 11.9 ppm in an average of 11 minutes, on the other hand, in the tests that did not use said oxides at this time there were 150 ppm of cyanide in the solution.

Keywords: descomposition, cyanide, advanced oxidation processes, iron oxides

¹ Maestra en Ciencias, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México, marleth.garza@hotmail.com, Orcid 0000-0001-5178-5643

² Doctor en Ciencias, Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila, México, raul.carrillo@uadec.edu.mx, Orcid 0000-0002-0413-0676

³ Doctora en Ciencias, Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila, México, ma.soria@uadec.edu.mx, Orcid 0000-0003-3910-7772

⁴ Doctora en Ciencias, Instituto Tecnológico Superior de Monclova, Monclova, Coahuila, México, nallely.pr@monclova.tecm.mx, Orcid 0000-0002-5780-2747



INTRODUCCIÓN

El cianuro se conforma de un grupo de sustancias químicas de carbono y nitrógeno, que pueden ser naturales o artificiales [1]. En cuanto a la química del cianuro la disolución y disociación de cianuro molecular o iónico en solución acuosa forma cianuros libres. Además, dependiendo del pH de la solución este se puede encontrar como cianuro libre (CN^-) o ácido cianhídrico (HCN) [2].

Este compuesto es el más utilizado en la industria química por su composición, debido a que ambos elementos (carbono y nitrógeno) son elementos comunes y tienden a reaccionar fácilmente con otras sustancias. El 80% de cianuro se utiliza en la producción de productos químicos orgánicos como el nitrilo, nailon y plásticos acrílicos, entre otras aplicaciones industriales como procesamiento de metales, endurecimiento del acero entre otros. En cuanto al porcentaje restante de su producción se utiliza para fabricar cianuro de sodio en forma sólida, y el resto (18%) se utiliza en la minería, principalmente para la recuperación de oro [1].

Este método para la recuperación de oro se ha utilizado durante décadas y hasta la fecha, debido a que es un proceso económico y eficiente, sin embargo, si su manejo no es el adecuado tiene el riesgo de contaminar al medio ambiente y causar efectos negativos en la salud de los seres vivos [3]. Por lo que es de suma importancia dar seguimiento a los efluentes del proceso, ya que estos

presentan cianuro libre, tiocianato y cianatos [4].

Algunos de los métodos más utilizados para su descomposición son la degradación natural, precipitación, biodegradación y oxidación química los cuales presentan distintos niveles de efectividad [5], sin embargo, estos procesos pueden resultar lentos y poco sustentables.

Debido a lo anterior, investigadores como Forero, Ortiz y Ríos [6]; Albdraha, Al-Obaidi, Hashim y Zangana [7], denominan procesos de oxidación avanzada cuando los procesos convencionales se combinan, resultando reacciones más eficientes para la remoción de compuestos orgánicos en los efluentes, ya que incrementan la generación de radicales hidroxilos ($\cdot OH$).

Uno de los procesos más estudiados y utilizados es la ozonización, investigadores como Jiménez-Prieto, Esperanza-Pérez y Ramírez-González [8], realizaron una evaluación de los procesos de oxidación con gas ozono y cloración alcalina para eliminar cianuros de las soluciones provenientes de un procesamiento de minerales auríferos, encontrando que la ozonización simplifica y mejora la rentabilidad eliminando el cianuro a un 98% a comparación del proceso de la cloración alcalina.

Por otro lado, Pueyo, Miguel, Ovelleiro y Ormad [9], realizaron un estudio para la eliminación de cianuro contenido en residuos de solución provenientes del proceso de coquización, a partir del proceso de ozonización y la oxidación de ozono combinado con peróxido de hidrógeno obteniendo una eliminación del 90% de cianuros con ozono y un 95% con el ozono y H_2O_2 .





Además, otra tecnología eficiente de los procesos de oxidación avanzada son los catalizadores, ya que diversos investigadores mencionan que la velocidad de las reacciones se incrementa, dando como resultados una remoción eficiente de cianuro en las soluciones. Los catalizadores más utilizados son el dióxido de titanio, nano materiales, carbón activado, zeolita, hematita, goetita y magnetita además de algunos óxidos metálicos [10].

Investigadores como Lin, Gu, Cui y Liu [11], estudiaron la degradación de cianuro en aguas residuales provenientes de un proceso de extracción de oro, utilizando ozono sin y con diatomita para producir una oxidación catalítica encontrando que la oxidación catalítica con ozono fue la más favorable obteniendo una contribución del 65.7%. Por otro lado, Hanela, Durán y Jacobo [12], realizaron un estudio comparando la efectividad del proceso de oxidación de ozono-UV seguido de zeolita tratada la cual utilizaron como catalizador para acelerar la reacción y así determinar la descomposición del cianuro complejo con hierro proveniente de un proceso de galvanizado, obteniendo un 82% de eliminación de cianuro.

Por otro lado, el uso de óxidos de hierro como catalizadores, ha sido reportado por diversos investigadores para el tratamiento de aguas residuales de algunas industrias farmacéuticas para la remoción de sus contaminantes, no obstante para el tratamiento de efluentes cianurados

no hay mucha información al respecto, por lo que en el presente trabajo se llevó a cabo un estudio referente a la descomposición de cianuro contenido en una solución sintética, empleando la oxidación con ozono y ozono con óxidos de hierro bajo condiciones controladas a nivel laboratorio, con la finalidad de conocer el efecto de su catálisis.

METODOLOGÍA

Etapa 1: Pruebas de descomposición de cianuro con ozono

Para las pruebas de descomposición de cianuro con ozono se utilizó un reactor cilíndrico de vidrio transparente de 2 L de capacidad, al cual se le adecuó un burbujeador de piedra cilíndrica de 4 cm de altura y 25 mm de diámetro, a través del cual se inyectó ozono, generado mediante un reactor de ozono marca Pacific Ozone Technology, modelo G11, alimentado con oxígeno grado industrial.

Para las soluciones sintéticas se empleó una concentración de 250 ppm de cianuro de potasio marca Fermont, pureza 99.4%, en 1.3 L en un medio alcalino (pH 11, ajustado con hidróxido de sodio, marca Jalmek, pureza 97.0%), las pruebas se mantuvieron en agitación con un agitador mecánico marca Arrow Engineering modelo Agitator, y se llevaron a cabo a temperatura ambiente, tomando muestras a diferentes tiempos.

Etapa 2: Pruebas de descomposición de cianuro con ozono y óxidos de hierro

Dado que, diversos investigadores han mencionado, que la combinación de dos o más oxidantes, han obtenido resultados muy positivos en los procesos de oxidación para la eliminación de efluentes, se consideró esta etapa en donde se llevara a cabo la combinación de O₃ y óxidos de hierro.

Caracterización de óxidos de hierro

Para el presente trabajo se utilizaron dos tipos de óxi-



dos de hierro los cuales provenían de residuos industriales, dichos óxidos fueron analizados por Fluorescencia de Rayos X (FRX), marca PANalytical, modelo Epsilon 1. En la Tabla 1 se puede observar una jarosita la cual se compone principalmente de hierro y calcio.

Tabla 1. Análisis químico. Elementos principales que componen la jarosita

| Jarosita | Composición (% peso) | | | | | | | |
|----------|----------------------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| | Al | Si | S | Ca | Mn | Fe | Cu | Zn |
| | 0.338 | 1.295 | 7.199 | 21.558 | 0.516 | 23.401 | 0.458 | 8.640 |

En cuanto al segundo óxido de hierro se trata de un polvo de colector el cual podemos apreciar en la Tabla 2 que este se compone en su mayoría por hierro.

Tabla 2. Análisis químico. Elementos principales que componen el polvo de colector

| PC | Composición (% peso) | | | | | | |
|----|----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | Al | Si | S | Ca | Mn | Fe | Zn |
| | 1.803 | 4.579 | 2.416 | 3.501 | 0.157 | 29.095 | 0.263 |

Previamente a dichos óxidos de hierro se les realizó un tratamiento el cual consistió en someterlos a una temperatura de 500 °C por una hora, ya que autores como Ristić, Musić y Orehovec [13] mencionan que este proceso térmico produce una descomposición en los óxidos de hierro demostrando que las sales se descomponen a temperaturas de 500 a 600 °C, resultando como productos una mezcla de hematita y sulfato de sodio. En la Tabla 3 se muestra la jarosita tratada la cual presentó un incremento de hierro a 30.926 %, en cuanto al polvo del colector tratado el hierro disminuyó de forma significativa a 22.747 % tal y como se observa en la Tabla 4.

Tabla 3. Análisis químico. Elementos principales que componen la jarosita tratada

| Jarosita T. | Composición (% peso) | | | | | | | |
|-------------|----------------------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| | Al | Si | S | Ca | Mn | Fe | Cu | Zn |
| | 0.376 | 1.319 | 8.970 | 18.426 | 0.501 | 30.926 | 0.586 | 8.502 |

Tabla 4. Análisis químico. Elementos principales que componen el polvo de colector tratado

| PC. T. | Composición (% peso) | | | | | | | |
|--------|----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | Al | Si | S | Ca | Mn | Fe | Cu | Zn |
| | 2.377 | 4.810 | 2.604 | 3.812 | 0.141 | 22.747 | 0.143 | 0.162 |

Previo a la caracterización, las pruebas se llevaron a cabo de igual forma que la Etapa 1 con la diferencia de que en esta etapa se le agregó a la solución 1 g/L de óxidos de hierro.

Métodos de análisis de cianuro

Una vez que se tomaron las muestras en cada etapa y a los diferentes tiempos, se llevó a cabo la determinación de cianuro libre por el método de volumetría reportado por Nava-Alonso, Elorza-Rodríguez, Pérez-Garibay y Uribe-Salas [14].

Cabe mencionar que antes de realizar la determinación de cianuro libre en las pruebas donde se agregaron los óxidos de hierro (Etapa 2), se realizó una separación de sólido-líquido, por filtrado, en cada muestra.



DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Ozono

La Figura 1 muestra el efecto del ozono en la descomposición de cianuro de la prueba OX1, donde se puede observar

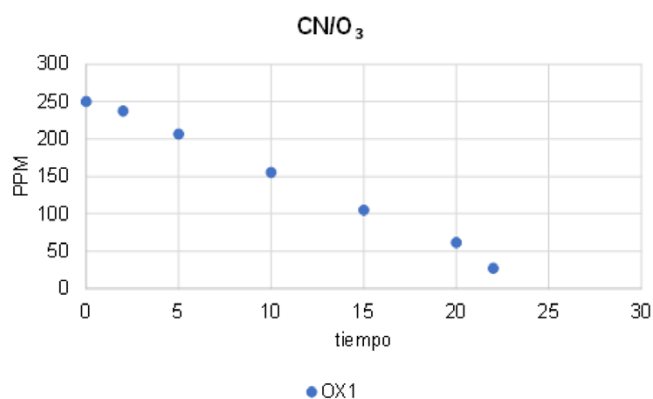


Figura 1. Pruebas de oxidación de cianuro con ozono

De acuerdo con Nyamunda [15], la ozonización consta con dos mecanismos de oxidación, una primera posible propuesta es que cuando el cianuro es oxidado este pasa a convertirse a cianato lo anterior se puede observar en la Ecuación (1):



Mientras que la segunda podría tratarse de un mecanismo catalítico (Ecuación 2), sin embargo, Nyamunda menciona que esto solo tiende a ocurrir en condiciones ácidas.



Sin embargo, como ya se había mencionado este proceso resulta lento impactando en la optimización del proceso de oxidación de cianuro.

Ozono y óxidos de hierro

Jarosita

En las pruebas donde se utilizó este óxido de hierro se pudo observar que el cianuro se elimina en un promedio de 15 minutos, lo anterior se expone en la Figura 2, en donde la prueba OX2 con jarosita presento 11.36 ppm en la solución en un tiempo de 20 minutos. Por otro lado, la prueba OX3 en donde se utilizó la jarosita tratada mostró un mejor efecto presentando las mismas ppm en menor tiempo (11 minutos).

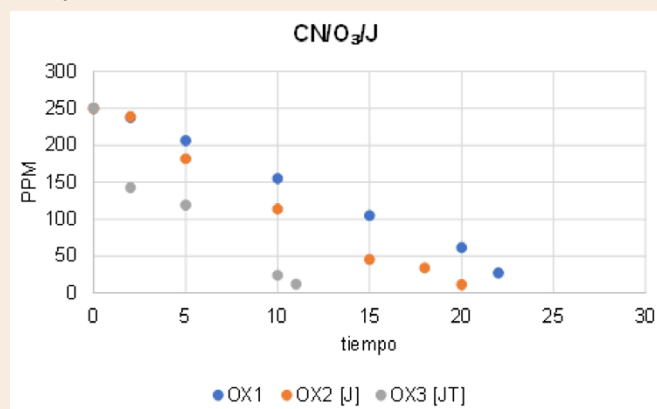


Figura 2. Pruebas de oxidación de cianuro con ozono y jarosita sin y con tratamiento

Los resultados obtenidos en la prueba OX3 se podrían aludir al cambio de fases de la jarosita, ya que esta se encuentra como sulfato de hierro y al ser sometido al tratamiento térmico, esta pasa a convertirse en especies tales como magnetita o hematita, las cuales favorecen a la catálisis de la reacción.



Polvo de colector

Las pruebas en donde se agregó este óxido de hierro no se vieron tan favorables como las pruebas en donde se utilizó la jarosita, sin embargo, si presentaron mejores resultados a comparación de la prueba en donde se utilizó solo ozono. Lo anterior se puede observar en la Figura 3 en donde la prueba OX4, la cual contenía polvo de colector la solución presentaba 22.72 ppm y la OX5 con polvo de colector tratado presentó 13.16 ppm ambas a los 20 minutos. Si bien los tiempos para la remoción de cianuro fueron similares a las pruebas donde solo se utilizó ozono, el polvo de colector logró oxidar mayor cantidad de cianuro a los mismos minutos.

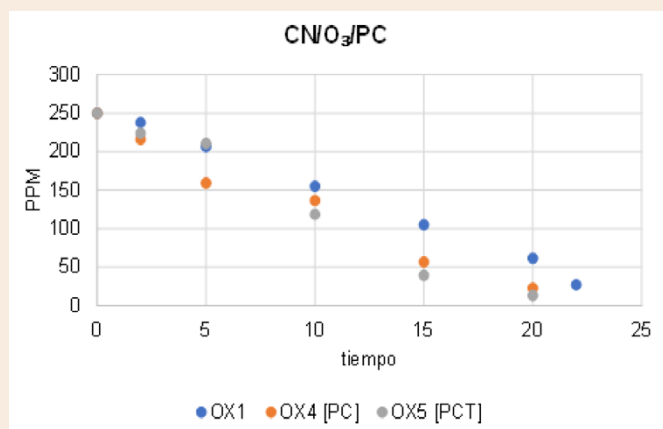
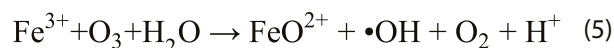
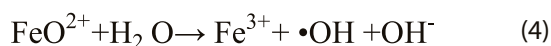
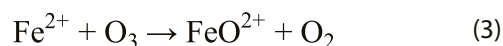


Figura 3. Pruebas de oxidación de cianuro con ozono y polvo de colector sin y con tratamiento

Yan, Bing, y Wu [16], mencionan que cuando el ozono se encuentra en contacto con óxidos de hierro en especial especies como hematita, magnetita y óxido férrico, ocurre una descomposición en la molécula del O₃, la cual se convierte en O₂ y contribuyen a la formación de radicales hi-

droxilos.

Wang, Zhang, Wang, Xiong y Tian [17], realizaron una comparación de diversos óxidos de hierro entre los cuales destacan el óxido férrico atribuyéndole una alta actividad catalítica en procesos para eliminación de otros contaminantes, sin embargo, describió el mecanismo de los ciclos de reducción que ocurren con el Fe²⁺ y Fe³⁺, los cuales se observan en la Ecuación (3-5), estos son responsables de la generación de radicales hidroxilos.



Así mismo los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) generados comienzan a actuar con el cianuro de la solución oxidándolo y convirtiéndolo a tiocianato esta reacción se puede observar en la Ecuación 6 [18].



CONCLUSIONES

El ozono puede oxidar al cianuro, no obstante, esta toma más de 22 minutos para eliminarlo en su totalidad.

En general los resultados nos indican que el ozono con y sin óxidos de hierro si logra oxidar al cianuro, sin embargo, los tiempos de oxidación de este son más cortos cuando se agregan los óxidos de hierro al medio, reduciendo en un 50% los tiempos de oxidación, siendo la jarosita tratada la más eficiente.

A pesar de que el polvo de colector no tuvo el mismo efecto que la jarosita con y sin tratamiento, este se muestra más favorable un 9% en comparación a la oxidación con ozono.





RECONOCIMIENTOS

Garza Román agradece al CONACYT por la Beca No. 777941 otorgada para realizar sus estudios de posgrado, dentro del Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Autónoma de Coahuila. De igual forma se agradece al proyecto CONACYT CB-2017-2018-A1-S-15832.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Logdson, K. Hagelstein and T. Mudder, "The management of cyanide", International Council on Metals and the Environment, pp.1-40, 1991.
- [2] N. Kuyucak and A. Akcil, "Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes", Minerals Engineering, Vol. 50, pp. 13-29, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>
- [3] T. Mudder and M. Botz, "Cyanide and society: A critical review", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Vol. 4, pp. 62-74, 2004.
- [4] J. E. Angove and S. Acar, "Metallurgical Test Work: Gold Processing Options, Physical Ore Properties, and Cyanide Management. In Gold ore processing", Elsevier, pp. 131-140, 2016. doi: [10.1016/S0167-4528\(05\)15004-2](https://doi.org/10.1016/S0167-4528(05)15004-2)
- [5] J. Sancho, B. Fernández, J. Ayala, M. Garcia and 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", Revista Metalurgia, Vol. 45, pp. 315-320, 2004. doi: <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0846>
- [6] J. Forero, O. Ortiz and F. Ríos, "Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería", CT&F- Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 3, pp. 97-109, 2005.
- [7] W. Alabdraba, A. Al-Obaidi, S. Hashim and S. Zangana, "Industrial Wastewater treatment by advanced oxidation processes - A Review", Journal of Advanced Sciences and Engineering Technologies, Vol. 1, pp. 24-33, 2018.
- [8] Y. Jimenez-Prieto, G. Esperanza-Pérez, S. Ramírez-González and I. Alomas-Vicente, "Assessment of technological alternatives for cyanide waste waters management in gold ores processing plant", Revista Cubana de Química, Vol. 32, pp. 218-231, 2020.
- [9] N. Pueyo, N. Miguel, J. Ovelleiro and M. Ormad, "Limitations of the removal of cyanide from coking wastewater by ozonation and by hydrogen peroxide-ozone process", Water Science and Technology, pp. 482-490, 2016. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.227>
- [10] A. Buthiyappan, A. Raman, A. Aziz and W. Wan Daud, "Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents", Rev. Chem. Eng, Vol. 32, pp. 1-47, 2016. doi: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034>
- [11] M. Lin, Q. Gu, X. Cui and X. Liu, "Cyanide containing wastewater treatment by ozone enhanced catalytic oxidation over diatomite catalysts", MATEC Web of

Conferences, Vol. 142, pp. 1-7, 2018. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814201003>

- [12] S. Hanela, J. Durán and S. Jacobo, "Removal of iron-cyanide complexes from wastewaters by combined UV-ozone and modified zeolite treatment", Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol.3, pp. 1794-1801, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.023>
- [13] M. Ristić, S. Musić and Z. Orehovec (2005). Thermal decomposition of synthetic ammonium jarosite. Journal of Molecular Structure, 744, 295-300. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.051>
- [14] F. Nava-Alonso, E. Elorza-Rodríguez, R. Pérez-Garibay and A. Uribe-Salas (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. Revista de Metalurgia, 43, 20-28. doi: <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i1.48>
- [15] B. Nyamunda, "Review of the Impact on Water Quality and Treatment Options of Cyanide Used in Gold Ore Processing", Water Quality, Mutare, Zimbabwe: INTECH, pp. 225-243, 2017. doi: [10.5772/65706](https://doi.org/10.5772/65706)
- [16] L. Yan, J. Bing, and H. Wu, "The behavior of ozone on different iron oxides surface sites in water", Scientific Reports, pp. 2045-2322, 2019. doi: [10.1038/s41598-019-50910-w](https://doi.org/10.1038/s41598-019-50910-w)
- [17] B. Wang, H. Zhang, F. Wang, X. Xiong, K. Tian, Y. Sun, and T. Yu, "Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater", Catalysts, pp. 1-40, 2019. doi: <https://doi.org/10.3390/catal9030241>
- [18] L. Quispe, M. D. C. Arteaga, E. Cárdenas, C. Santelices, E. Palenque, and S. Cabrera, "Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂", Revista Boliviana de química, Vol. 28, pp. 113-118, 2011.

Cómo citar este artículo:

Garza Román, M. R., Carrillo Pedroza, F. R., Soria Aguilar, M. de J. , & Picazo Rodriguez, N. G. . DESCOMPOSICION DE CIANURO USANDO OZONO Y ÓXIDOS DE HIERRO. EPISTEMUS, 15(31). <https://doi.org/10.36790/epistemus.v15i31.202>

