



EPISTEMUS 2024; Núm. 36, Vol. 18

DOI: https://doi.org/10.36790/epistemus.v18i36.328 www.epistemus.unison.mx

Fotodescomposición catalítica del ferrocianuro

VICENTE DANIEL TREVIÑO-RODRÍGUEZ ¹, FRANCISCO RAÚL CARRILLO-PEDROZA ², MA. DE JESÚS SORIA-AGUILAR ³, ELSA NADIA AGUILERA GONZÁLEZ ⁴.

RESUMEN

En los procesos de hidrometalurgia, el cianuro es uno de los compuestos más utilizados en la extracción de oro. Sin embargo, tiene como principal problemática la generación de aguas residuales con este compuesto y sus derivados, entre los cuales se encuentra los compuestos cianuro-hierro o mejor conocido como ferrocianuro. Para la descomposición de este tipo de compuestos existen técnicas conocidas como procesos de oxidación avanzada, basados en la formación de radicales hidroxilos. El presente trabajo se enfoca en la descomposición del ferrocianuro con procesos de oxidación avanzada con radicación solar como el principal agente y el uso de un catalizador. Las pruebas experimentales se realizaron con una solución sintética de ferrocianuro (500 ppm) bajo condiciones controladas a nivel laboratorio. Los resultados obtenidos indican que en un periodo de una hora se llegó a un 62% de recuperación de hierro en forma de precipitados, mientras que con un catalizador se llegó a 79%.

Palabras clave: Ferrocianuro, Luz Solar, Descomposición, Catalizador, Agentes Oxidantes.

Autor de Correspondencia: Vicente Daniel Treviño Rodríguez, vicentetrevino@uadec.edu.mx

Recibido: 11 / 10 / 2023 Aceptado: 14 / 05 / 2024 Publicado: 14 / 06 / 2024 Cómo citar este artículo:

Treviño Rodríguez, V. D., Carrillo Pedroza, F. R., Soria Aguilar, M. de J., & Aguilera González, E. N. (2024). Fotodescomposición catalítica del ferrocianuro. EPISTEMUS, 18(36). https://doi.org/10.36790/epistemus.v18i36.328



¹Ingeniero químico, Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila, México, vicentetrevino@uadec.com.mx, ORCID 0000-0001-6174-8993

² Doctor en Ciencias, Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila, México, raulcarrillo@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, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila, México, elsaaguiera@uadec.edu.mx, ORCID 0000-0002-6289-599

Catalytic Photodecomposition of Ferrocyanide

ABSTRACT

In the hydrometallurgical processes, cyanide is one of the most widely used compounds in gold extraction; however, the main problem is the generation of wastewater containing this compound and its derivatives, including cyanide-iron compounds, or better known as ferrocyanide. For the decomposition of this type of compounds there are techniques known as advanced oxidation processes, based on the formation of hydroxyl radicals. The present work focuses on the decomposition of ferrocyanide with advanced oxidation processes with solar radiation as the main agent and the use of a catalyst. Experimental tests were carried out with a synthetic solution of ferrocyanide (500 ppm) under controlled laboratory conditions. The results showed that a 62% recovery of iron in the form of precipitates was obtained in a period of one hour, while with a catalyst it reached 79%.

Key words: Ferrocyanide, Sunlight, Decomposition, Catalyst, Oxidizing Agents.



Introducción

En hidrometalurgia, la cianuración es uno de los principales métodos utilizados en la industria minera para la extracción de oro y plata [1],[2]. Este proceso genera aguas residuales con cianuro y otros subproductos en los cuales se encuentra el ferrocianuro, que es uno de los más estables y por ello es difícil de descomponer [3].

No obstante, existen técnicas capaces de eliminar compuestos difíciles de remover, como los procesos de oxidación avanzada (POA) [4], que están basados en la formación de radicales hidroxilos (OH-), radicales sulfatos (SO₄-), entre otros, que tienen como principal función oxidar los contaminantes. La oxidación avanzada emplea reactivos como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ozono (O₃), luz ultravioleta (UV), entre otros [5], [6].

El ferrocianuro (FeCN), es un compuesto estable y de menor toxicidad que el cianuro libre, pero presenta la peculiaridad de descomponerse con determinadas longitudes de onda de luz, como lo es la luz ultravioleta [7], [8], [9]. Este proceso se conoce como fotodescomposición.

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es de los agentes oxidantes más utilizados, aunque su poder oxidante no es suficiente para descomponer el ferrocianuro en su totalidad, por lo que necesita la combinación con otro agente o el uso de un catalizador [10]. Se describe en la ecuación 1 el proceso de descomposición del ferrocianuro con peróxido de hidrógeno, resumida de la siguiente de la forma:

$$Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O_2 + 2O_2 + h_{solar} \rightarrow 6CNO^- + Fe(OH)_2 \downarrow + 2H^+$$
 (1)

En [11] se menciona que el H₂O₂ es efectivo removiendo el cianuro en una solución acuosa en un intervalo del 60 al 90 %, en la que se empleó óxido de cobre como catalizador. La variación entre los porcentajes de remoción se debe a la dosis aplicada de óxidos de cobre, ya que favorece a la

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero – junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI: https://doi.org/10.36790/epistemus.v18i36.328

formación de radicales de alto poder oxidante, encargados de la remoción de este tipo de contaminantes. Los autores reportaron que la reacción entre el peróxido y cianuro fue lenta, pero al añadir los óxidos de cobre y al aumentar sus concentraciones se incrementó la eficiencia del proceso.

El uso de persulfato de sodio como agente oxidante se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales, ya que este genera radicales sulfatos (SO₄-) y radicales hidroxilos (OH-). Esta reacción se puede expresar de la siguiente manera:

$$Fe(CN)_6^{4-} + Na_2S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 12CO_2 + 4H^+$$
 (2)

Autores como Wei y col. comentan que la utilización del persulfato es una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales debido a la estabilidad de este reactivo, además de sus grandes cualidades como agente oxidante. Sin embargo, también destacan como desventaja lo lento que es su cinética en condiciones ambientales [12]. No obstante, autores como Liu y col. mencionan que el persulfato activado bajo radiación lleva a la generación de radicales libres, lo cual mejora la cinética de este [13].

Para la descomposición de ciertos complejos cianurados, especialmente los cianuros de hierro (ferrocianuro), y a su vez un importante catalizador de la oxidación del cianuro a cianato, se utiliza un mecanismo conocido como fotocatálisis [14]. La reacción de oxidación del ferrocianuro a ferricianuro se puede representar como [15]:

$$Fe(CN)_6^{4-} + h_{solar} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^{-}$$
 (3)

Los electrones resultantes pueden interactuar con el oxígeno disuelto para producir especies reactivas de oxígeno que oxidan aún más el ferrocianuro:

$$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-} \tag{4}$$



$$O_2^- + H_2O \to HO^{2-} + OH^-$$
 (5)

$$HO^{2-} + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + OH^{-} + O_2$$
 (6)

Betancourt-Buitrago y col. reportaron que la luz solar causa una descomposición de complejos cianurados de hierro, a través de fotodescomposición del complejo metálico. Esta se realizó con óxido de titanio suspendido, alcohol y ácidos orgánicos y la fuente de energía UV fue artificial [16]. Al-Mamun y col. encontraron que la fotocatálisis por óxido de titanio es capaz de remover contaminantes orgánicos de aguas residuales de la industria textil, con la luz solar como fuente de activación [17]. En su estudio, Tsybikova reportó la gran eficiencia del uso de la luz solar más un agente oxidante como el persulfato de sodio para la completa remoción del cianuro a compuestos menos tóxicos [18].

El proceso de fotocatálisis va de la mano con el uso de catalizadores, ya que estos actúan como semiconductores, los cuales capturan la energía solar con mayor efectividad y así logra la reacción esperada. Los compuestos metálicos son muy populares para este tipo de trabajo; algunos ejemplos son el dióxido de titanio (TiO₂) y el óxido de Zinc (ZnO), debido a su abundancia y el costo-beneficio que esto representa [19], [20], [21], [22]; por otro lado, los óxidos de hierro (FeO) han sido reportados en la literatura como catalizadores para las aguas con cianuro, pero existe información escasa para complejos como lo es el ferrocianuro [23],[24],[25]. Garza y col. encontraron en su investigación que los óxidos hierro reducen un 50% los tiempos de oxidación en soluciones con cianuro tratadas con ozono [26].

Las reacciones que describen la forma en que actúan los óxidos de hierro como catalizador son las siguientes:

Al entrar en contacto con agua o una solución, estos forman radicales hidroxilos (OH-) [26]

$$FeO^{2+} + H_2O \rightarrow \bullet OH + OH^-$$
 (7)

Los radicales hidroxilos formados anteriormente reaccionan con el cianuro para oxidarlo a cianato [26].

$$CN^{-} + 2 \bullet OH \rightarrow CNO^{-} + H_{2}O \tag{8}$$

El cianato que se formó en la etapa anterior puede continuar su oxidación hasta llegar a carbonato, lo cual genera oxígeno, que puede participar en la formación de peróxido. A su vez, estos radicales hidroxilos pueden formar más radicales hidroxilos bajo la influencia de la radiación solar, lo que puede continuar la oxidación.

$$\text{CNO}^{-} + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{C}_2 + 1/2 \text{ N}_2 + 2\text{O} + \text{Fe} + 2\text{H}$$
 (9)

$$CNO^{-} + H_2O + Fe^{+2} \rightarrow CO + H_2O + Fe + \frac{1}{2}N_2$$
 (10)

Betancourt-Buitrago y col., también encontraron que el rendimiento de la oxidación fotocatalítica es significativamente afectada por la forma de los complejos cianurados [16].

La reacción que describe de forma general el proceso de catálisis de los óxidos de hierro es la siguiente:

$$Fe(CN)_{6} + h_{solar} + Catalizador + O_{2} \rightarrow Productos$$
(11)

Esta reacción implica la descomposición del ferrocianuro, por acción de la radiación solar y un catalizador, que pasa a formar productos como el cianato, el hidróxido ferroso como precipitado e hidrógeno, al igual que dependiendo del agente oxidante que se utiliza se formarán otros subproductos extra.

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



En la tabla 1, se engloban los aspectos más importantes de trabajos recientes con respecto a la descomposición de cianuro y sus compuestos:

Tabla 1. Trabajos más recientes en descomposición del cianuro y sus compuestos.

Autor	Contaminante	Agente Oxidante	% Remoción	Catalizador	рН	Tiempo (min)
Amaouche 2019) [11]	Cianuro 260 mg/L	H ₂ O ₂	60-90%	Óxido de cobre	11	30 min
Tsybikova (2020) [18]	Cianuro 50 mg/L	Radiación Solar - Persulfato	99.99%	-	11	51 min
Castilla- Acevedo (2020) [21]	Cianuro de cobalto 50 mg/L	Na ₂ S ₂ O ₈ - Luz Ultravioleta	99.8%	-	10	120 min
Garza (2021) [26]	Cianuro 250 mg/L	O ₃	99%	Óxidos de hierro	11	11 min
Garza (2022) [27]	Ferrocianuro 100 mg/L	Radiación Solar	24%	Óxidos de hierro	11	60 min

A partir de estos datos planteamos la siguiente pregunta: ¿es posible la descomposición del ferrocianuro haciendo uso de procesos de oxidación avanzada? El objetivo de este trabajo es estudiar los mecanismos y parámetros que permiten la descomposición de los complejos cianurohierro, por medio de la aplicación de técnicas de oxidación avanzada, empleando la radiación solar como agente principal, además de la implementación de un catalizador.

METODOLOGÍA

Material y Reactivos

El ferrocianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6\cdot 3H_2O$, 99.2%), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 50%), y el persulfato de sodio ($Na_2O_8S_2$, \geq 98%) fueron adquiridos de FAGA Lab, y el hidróxido de sodio (NaOH, 98.9%) se obtuvo de ANALYTYKA. Se empleó agua destilada y óxidos de hierro

provenientes de residuos industriales como componentes adicionales. La radiación solar utilizada se obtuvo directamente del entorno natural.

Prueba preliminar de FeCN + Radiación Solar

La solución estándar se estableció en 500 ppm. Esta concentración nos permitió crear un entorno experimental donde se pudieron evaluar con precisión los efectos del ferrocianuro en condiciones que exceden los niveles seguros establecidos por la Norma Oficial Mexicana en 1994, acerca el límite permisible de ferrocianuro en agua (0.05 ppm). Esta decisión permite explorar los efectos potenciales del ferrocianuro en dosis más altas que las encontradas en condiciones naturales. Esto puede ser relevante para comprender su toxicidad en situaciones de exposición aguda. Para ello en un vaso de precipitado se colocaron 1.3 L de agua y 0.65 g de ferrocianuro de potasio. Posteriormente, se pasó a un recipiente cuadrado de plástico cristalino rígido con una capacidad de 1.5 L. Para comprobar la reacción de oxidación del ferrocianuro a la radiación solar, se expuso a la luz del sol natural por un tiempo total de 12 horas a una temperatura ambiente promedio de 30 °C, tomando una muestra (50 ml) cada 1, 2, 4, y 6 horas durante el primer día y cada 3 y 6 horas durante el segundo día. Además, se tomaron dos muestras al iniciar cada día sin exposición al sol (0 y 10 horas) y otra más al sexto día (76 horas) para su posterior análisis.

Tabla 2. Condiciones de pruebas de solo ferrocianuro con y sin catalizador.

Prueba	Etiqueta	рН	Radiación (W/m²)		
FeCN + Luz solar	F1-F8	11	829		
FeCN + Luz solar + Óxidos	Ox1-Ox8				

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



Pruebas de oxidación con agentes oxidantes

Se prepararon tres soluciones estándar de 500 ppm de FeCN, a las cuales se les añadieron 1.3 gramos de un agente oxidante (H₂O₂ o Na₂O₈S₂), así como una combinación de ambos (H₂O₂-Na₂O₈S₂), en cantidades iguales de 1.3 gramos respectivamente. Estas soluciones fueron expuestas al sol natural por periodos de 6 horas durante 14, 36 y 68 horas tomando muestras de 50 ml. Estas muestras se filtran y se guardan en recipientes para su análisis por espectroscopia de absorción atómica para determinar la cantidad de hierro en la solución. Después de los 5 días. Tomando el mismo procedimiento de las pruebas antes mencionadas, a las soluciones se les agregó el catalizador, y se exponen a los mismos tiempos y días de las pruebas anteriores. Las muestras líquidas fueron guardadas en recipientes, y se tomaron 50 ml, los cuales fueron filtrados, y los restantes de los recipientes donde se realizaron las pruebas, fueron secados.

Todas las pruebas elaboradas se presentan en la figura 1 mostrando las dos fases principales del proceso.

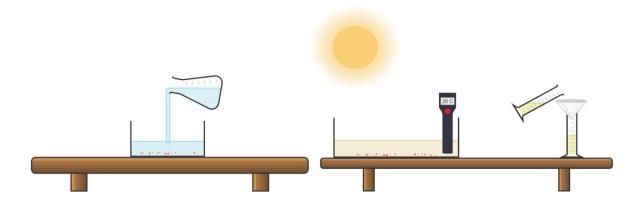


Figura 1. Representación del proceso de fotodescomposición del ferrocianuro.

En la siguiente tabla se muestran las condiciones utilizadas en todas las pruebas que se efectuaron durante este trabajo:

Tabla 3. Condiciones de pruebas experimentales con agentes oxidantes.

Prueba	Etiqueta	рН	Radiación (W/m²)
FeCN + Luz solar	M1	11	834
FeCN + Luz solar +Na ₂ O ₈ S ₂	M2	11	834
FeCN + Luz solar + H ₂ O ₂	М3	11	834
FeCN + Luz solar + Na ₂ O ₈ S ₂ + H ₂ O ₂	M4	11	834
FeCN + Luz solar + Óxidos	M5	11	834
FeCN + Luz solar + Na ₂ O ₈ S ₂ + Óxidos	M6	11	834
FeCN + Luz solar + H ₂ O ₂ + Óxidos	M7	11	834
FeCN + Luz solar + Na ₂ O ₈ S ₂ + H ₂ O ₂ + Óxidos	M8	11	834

Caracterización

Análisis de los sólidos por fluorescencia de rayos x

Para el análisis de las muestras sólidas, se recolectaron los sólidos y se organizaron en dos grupos, en los que se utilizó persulfato y en los que no se usó persulfato. Posteriormente se analizó utilizando el equipo de fluorescencia de rayos X (modelo PANALYTICAL Epsilon1) para determinar el porcentaje de hierro y otros elementos presentes en los sólidos.

En la tabla 4 se muestran los elementos presentes en el catalizador, y se destaca el hierro como el principal elemento con un 40.12 % de la composición total del catalizador.

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



Tabla 4. Elementos principales que componen los óxidos de hierro.

Elemento	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As
Composición (% en peso)	0.570	2.49	11.367	2.649	0.649	40.120	0.834	12.028	1.717

Análisis de concentración de hierro por espectroscopia de absorción atómica (AAS)

Previo al análisis de las muestras líquidas, estas fueron diluidas debido a que los rangos máximos de análisis del equipo (Modelo Varian SpectrAA 220 FS) están entre 10-12 ppm, por lo que se aforaron las muestras a 50 ml tomando 20 ml de esta. Terminando las disoluciones, se elaboraron los estándares de hierro indicados por el equipo y se analizó el contenido de hierro dentro de las soluciones en ppm para determinar el porcentaje de recuperación de hierro con respecto a las soluciones originales de ferrocianuro.

Posterior a eso, los resultados obtenidos fueron pasados a un paquete de datos, para determinar las partes por millón originales dentro de las muestras antes de las disoluciones, así como el porcentaje de recuperación.

RESULTADOS

Pruebas con solución de ferrocianuro-radiación solar con y sin catalizador

En la figura 2 se observa la recuperación de hierro en porcentaje de las soluciones de ferrocianuro expuestas a la radiación solar, los cuales muestran que durante las primeras 6 horas de exposición con una radiación promedio de 829 W/m², los porcentajes de hierro dentro de la solución aumentaron un 62.62% durante la primera hora de la prueba, lo que es un indicativo de la descomposición. Esto comprueba lo dicho por Liu y col.: el ferrocianuro libera gradualmente

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero – junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI: https://doi.org/10.36790/epistemus.v18i36.328



iones de cianuro libre en presencia de luz ultravioleta, mientras que el hierro pasa en forma de precipitados. Otro indicativo visual fue el cambio de color de la solución (de cristalino a amarillo claro) al momento de estar expuesto a la radiación, lo que demuestra la oxidación del ferrocianuro a ferricianuro [9].

En cuanto el periodo entre las 2 y 4 horas de exposición (Figura 2), se presentó una reducción que llegó al 59.21%, lo que podría deberse a la estabilidad del ferrocianuro y a que el cianuro que se logró liberar no pasó a cianato y favoreció a la formación de ferrocianuro. No obstante, al cabo de 6 horas el porcentaje de recuperación de hierro volvió a elevarse un 8.89% y llegó a un aumento de 15.18%, lo que corresponde a un total de 47.39% al cabo de 18 horas de exposición. Después de eso, la solución se dejó en un reposo de 4 días (100 horas aproximadamente) y se presentó una reducción de un 3.50 % lo cual no representa una gran cantidad con respecto a tiempo. Esto confirma que se encuentran presentes ciertas cantidades de cianuro que no pasaron a cianato, y este cianuro pasaría a ferrocianuro tomando el hierro que se liberó del mismo proceso de descomposición, pero este sería en menor cantidad en comparación con el que se descompone. En cuanto al contenido de hierro en las soluciones de ferrocianuro. La muestra 1 correspondiente a una hora de exposición del ferrocianuro a la radiación solar presentó una reducción de 41.40 ppm de hierro con respecto a la cantidad de hierro dentro de la solución inicial (66.108 ppm de hierro dentro de una solución de 500 ppm de ferrocianuro). Al final de la prueba (18 horas de exposición), ocurrió una reducción de 49.17 ppm con respecto al original (66.108 ppm de hierro). lo que indica junto a los precipitados presentes que, durante la primera hora, ocurrió la mayor parte de la descomposición del ferrocianuro.

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



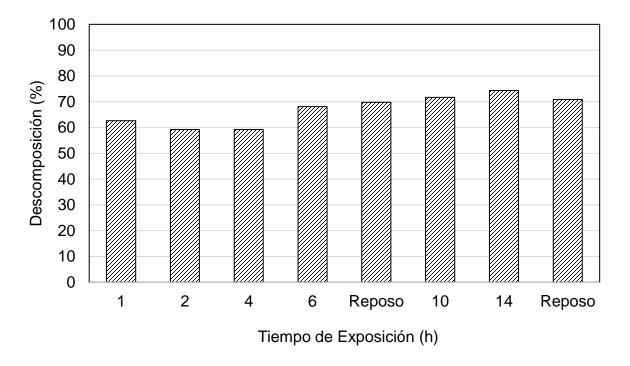


Figura 2. Porcentaje de descomposición del ferrocianuro por radiación solar.

En cuanto a las soluciones con óxidos de hierro como catalizador (figura 3), el porcentaje de hierro en la mayoría de la prueba se mantuvo en un 91%, con la excepción de las primeras dos horas. La primera hora mostró un 79.42%, que comparado con la primera hora sin el uso de catalizador, hubo un aumento del 16.8%. Tras la marca de las 4 horas, se llegó al 90.19% de descomposición, lo que representa un incremento del 30.98% con el uso de un catalizador.

Después de una hora, la concentración de hierro en la solución se redujo a 13.60 ppm, lo que representa una disminución de 52.503 ppm. Considerando que inicialmente había 66.108 ppm de hierro en la solución de ferrocianuro a 500 ppm, esto esquívale a un 79.42% de reducción. A las 18 horas, las partes por millón se redujeron a 5.74; si lo comparamos con las 16.93 ppm obtenidas durante la prueba de 18 horas de exposición sin catalizador, nos indica una mejoría de alrededor del 66%. En este caso los resultados obtenidos se le pueden atribuir a elementos presentes dentro

del catalizador, que son el hierro (40%) y el zinc (12%). Se ha comprobado en investigaciones la eficiencia de estos óxidos como catalizadores para la remoción de cianuro y residuos de la industria textil, en que se destaca que el óxido de zinc mejora su efectividad mediante la luz solar [27], [29].

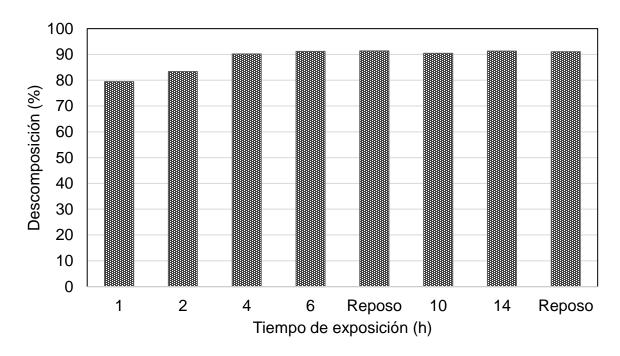


Figura 3. Porcentaje de descomposición del ferrocianuro por radiación solar y óxidos de hierro.

Pruebas con solución de ferrocianuro-radiación solar-agentes oxidantes con y sin catalizador

En la Figura 4 se muestra la recuperación de hierro en porcentaje de las soluciones de ferrocianuro-agente oxidante. Durante las primeras 14 horas, la prueba se hizo sin el uso de catalizador; las siguientes 14, 36 y 68 horas corresponden a una prueba con catalizador. Sin la utilización de un catalizador, la que mostró mejores resultados de descomposición, fue la combinación con un 94.78% en 14 horas de exposición, lo cual mejoró un 37.28%, en contraste

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



con la prueba en la que no se utilizó ningún agente oxidante (57.72%). Todo esto se realizó bajo las condiciones mencionadas en la tabla 3.

Con respecto al uso de catalizadores a las 14 horas, tanto con el uso individual del persulfato de sodio como con el peróxido de hidrógeno se llegó al 100 % de descomposición. Esto representa una mejora de 2.29% de la descomposición obtenida, comparado sin el uso de agente oxidante (97.70%); y la combinación presentó la descomposición más baja, con 92.87%.

Finalmente, al llegar a punto de 68 horas de exposición en las 4 pruebas realizadas, los resultados arrojaron un 100% de descomposición, por lo que este tipo de procesos son favorables en largos periodos de tiempo. Todos estos resultados están sustentados, ya que algunos autores demostraron que el peróxido de hidrogeno es capaz de oxidar el ferrocianuro a ferricianuro en un pH de 11 y este compuesto descompone el peróxido de hidrogeno [28]. Al igual que se mencionó en otra investigación que los complejos metal-cianuro requieren de un tratamiento complementario como la adición de cobre, para que el ferrocianuro precipite como ferrocianuro de cobre [10]. Asimismo, Monge menciona en su manual sobre los procesos de oxidación avanzada, que la combinación de agentes oxidantes favorece a la descomposición de contaminantes difíciles de remover, como el ferrocianuro [5].

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:

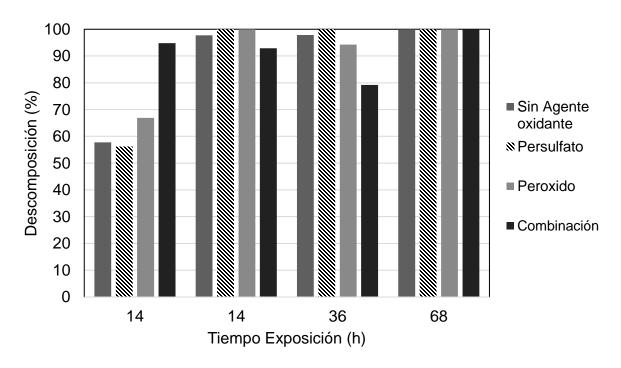


Figura 4. Comparación del porcentaje de recuperación de hierro en procesos de fotodescomposición del ferrocianuro.

Termodinámica de la descomposición del ferrocianuro

En la figura 5 se muestra el diagrama de equilibrio del ferrocianuro, en el cual se utilizó el software MEDUSA Equilibrium diagrams. Los valores de concentración para el cianuro y el hierro utilizados fueron determinados mediante el cálculo de la molaridad según la fórmula correspondiente conocida en la literatura.

En dicho diagrama se muestra que en pH alcalinos el ferrocianuro mantiene su estabilidad, mientras que pequeñas cantidades de hierro (Fe²⁺) precipitan y forman hidróxido de ferroso con un pH por arriba de 9. Dicha formación ocurre al descomponerse el complejo cianurado, mientras que si el pH disminuye de ese valor en vez de hidróxido se forma el ion ferroso.

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



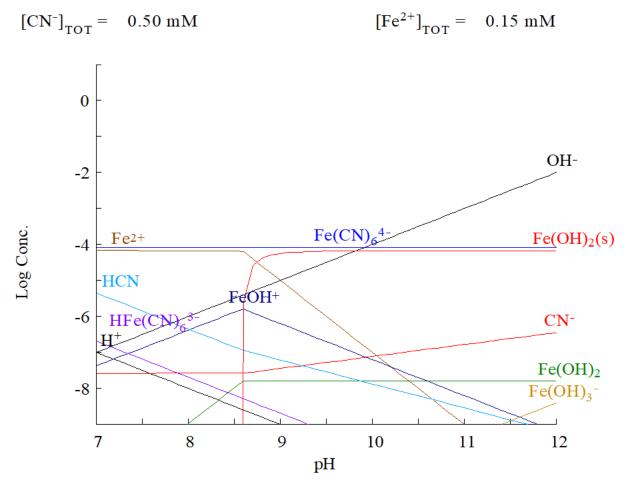


Figura 5. Diagrama de equilibrio de especies para el sistema CN-Fe²⁺

En los casos donde están presentes ambos estados de oxidación del hierro (Fe²⁺ y Fe³⁺), y bajo las mismas condiciones utilizadas para determinar la concentración de hierro y cianuro en la figura anterior, se puede observar en la figura 6 la presencia de cianuro libre en pH alcalino. Este cianuro libre actúa como agente reductor, lo que facilita la formación de ferrocianuro a partir de ferricianuro. Esto sugiere la posible generación de un par galvánico.

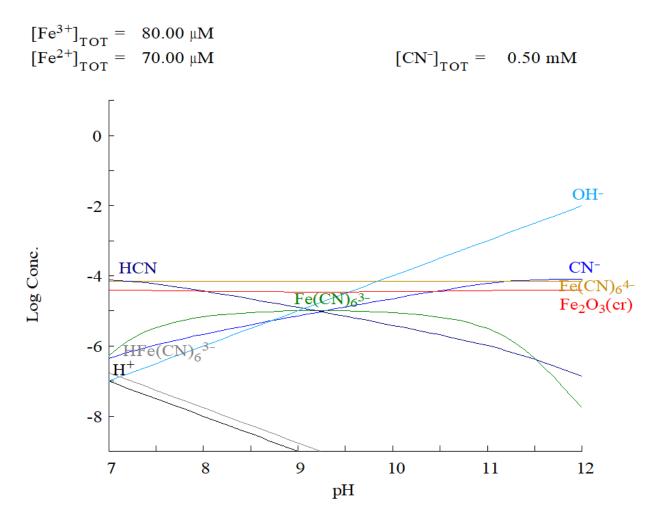


Figura 6. Diagrama de equilibrio de especies para el sistema CN-Fe.

CONCLUSIONES

https://doi.org/10.36790/epistemus.v18i36.328

Hasta este punto, y con los resultados obtenidos en esta investigación se llegaron a tres conclusiones. El ferrocianuro se descompone simplemente con la exposición directa a la radiación solar, y alcanzó un 62% de descomposición en una hora. Esta descomposición es gradual conforme pasa el tiempo, por lo que se requieren largos periodos para lograr una descomposición total.

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



Al combinarse radiación solar con agentes oxidantes, en los 3 casos presentados hubo descomposición del ferrocianuro. La combinación con persulfato de sodio fue la de mejores resultados, con un 66.88 % de descomposición, y con la combinación de agentes oxidantes en un periodo de 14 horas de exposición se alcanzaron valores del 94.78%.

En cuanto al uso de un catalizador, para todas las pruebas antes mencionadas y bajo condiciones similares, se presentó una mejoría del 17% en una hora de prueba con solamente exposición a la radiación solar, mientras que con el uso de agentes oxidantes en 14 horas se obtuvieron descomposiciones desde el 92-100%.

Referencias

- [1] J. A. Hernández Viveros. "Desarrollo del proceso de degradación de cianuro procedente de la lixiviación de plata a partir de oxidación con ozono cloruro de sodio", Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México. 2019.
- [2] B. G Pérez. "Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina", Tesis, Universidad de Oviedo, España. 2007.
- [3] B. Schulz. Introducción a la metalurgia en hidrometalurgia: Universidad de Santiago de Chile, Chile.2003, pp188-201.
- [4] S. M. K. Sadr, D. P., Saroj, J. C., Mierzwa, S. J., McGrane, G, Skouteris, R., Farmani, X., Kazos, B. M., Aumeier, s., Kouchaki, S. K., & Ouki, "A multi expert decision support tool for the evaluation of advanced wastewater treatment trains: A novel approach to improve urban sustainability", Environmental Sci. & Policy, vol. 90, pp. 1–10, diciembre de 2018. Accedido el 29 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.09.006

- [5] S. B. Monge, A. T. Pinto, R. S. Ribeiro, A. M. T. Silva y C. Bengoa, Manual Técnico sobre Procesos de Oxidación Avanzada aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales Industriales. Programa Iberoam. Cienc. Tecnol. Para El Desarro., 2018. Accedido el 15 de abril de 2022. [En línea]. Disponible: https://www.researchgate.net/publication/349737485_Manual_Tecnico_sobre_Procesos_de_Oxidacion_Avanzada_aplicados_al_Tratamiento_de_Aguas_Residuales_Industriales
- [6] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes y U. Hübner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment A critical review", Water Res., vol. 139, pp. 118–131, agosto de 2018. Accedido el 29 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042
- [7] S. Ašpergěr, "Kinetics of the decomposition of potassium ferrocyanide in ultra-violet light", Trans. Faraday Soc., vol. 48, pp. 617–624, 1952. Accedido el 29 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1039/tf9524800617
- [8] M. A. Buckingham, K. Laws, J. T. Sengel y L. Aldous, "Using iron sulphate to form both n-type and p-type pseudo-thermoelectrics: Non-hazardous and 'second life' thermogalvanic cells", Green Chem., vol. 22, n.º 18, pp. 6062–6074, 2020. Accedido el 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1039/d0gc01878c
- [9] Z. Liu, J. Kou, Y. Xing y C. Sun, "Recovery of Gold from Ore with Potassium Ferrocyanide Solution under UV Light", Minerals, vol. 11, n.º 4, p. 387, abril de 2021. Accedido el 29 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.3390/min11040387
- [10] L. D. Michard, "Hydrogen Peroxide Cyanide Destruction Plant". 911 Metallurgist. Accedido el 21 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible: https://www.911metallurgist.com/blog/hydrogen-peroxide-cyanide-destruction-plant
- [11] H. Amaouche et al., "Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by copper oxide", Water Sci. Technol., vol. 80, n.º 1, pp. 126–133, julio de

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



- 2019. Accedido el 29 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.2166/wst.2019.254
- [12] Y. Wei et al., "Effectiveness and mechanism of cyanide remediation from contaminated soils using thermally activated persulfate", Chemosphere, vol. 292, p. 133463, abril de 2022. Accedido el 17 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133463
- [13] A. Son et al., "Ti3+ self-doped TiO2 nanotube arrays revisited as Janus photoelectrodes for persulfate activation and water treatment", Appl. Catalysis B: Environmental, vol. 315, p. 121543, octubre de 2022. Accedido el 9 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121543
- [14] D. F. Caicedo, I. A. S. Brum y L. A. B. Buitrago, "Photocatalytic degradation of ferricyanide as synthetic gold mining wastewater using TiO2 assisted by H2O2", REM Int. Eng. J., vol. 73, n.º 1, pp. 99–107, marzo de 2020. Accedido el 2 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1590/0370-44672019730042
- [15] B. G. Pérez, "Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina", Univ. Oviedo, Oviedo, 2007.
- [16] L. A. Betancourt-Buitrago, O. E. Ossa-Echeverry, J. C. Rodriguez-Vallejo, J. M. Barraza, N. Marriaga y F. Machuca-Martínez, "Anoxic photocatalytic treatment of synthetic mining wastewater using TiO2and scavengers for complexed cyanide recovery", Photochem. & Photobiol. Sci., vol. 18, n.º 4, pp. 853–862, 2019. Accedido el 16 de agosto de 2022. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1039/c8pp00281a
- [17] M. R. Al-Mamun, S. Kader, M. S. Islam y M. Z. H. Khan, "Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review", J. Environmental Chem. Eng., vol. 7, n.º 5, p. 103248, octubre de 2019. Accedido el 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248

- [18] B. Tsybikova, "Solar energy efficient AOP process for treatment of cyanide in mining effluents", IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., vol. 962, p. 042079, noviembre de 2020. Accedido el 12 de mayo de 2022. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1088/1757-899x/962/4/042079
- [19] P. Wang, C. Qi, P. Wen, L. Hao, X. Xu y S. Agathopoulos, "Synthesis of Si, N co-Doped Nano-Sized TiO2 with High Thermal Stability and Photocatalytic Activity by Mechanochemical Method", Nanomaterials, vol. 8, n.º 5, p. 294, mayo de 2018. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.3390/nano8050294
- [20] A. K. H. Bashir et al., "Biosynthesis of NiO nanoparticles for photodegradation of free cyanide solutions under ultraviolet light", J. Phys. Chemistry Solids, vol. 134, pp. 133–140, noviembre de 2019. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.048
- [21] S. F. Castilla-Acevedo, L. A. Betancourt-Buitrago, D. D. Dionysiou y F. Machuca-Martínez, "Ultraviolet light-mediated activation of persulfate for the degradation of cobalt cyanocomplexes", J. Hazardous Mater., vol. 392, p. 122389, junio de 2020. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122389
- [22] N. Ghasemi y S. Rohani, "Optimization of cyanide removal from wastewaters using a new nano-adsorbent containing ZnO nanoparticles and MOF/Cu and evaluating its efficacy and prediction of experimental results with artificial neural networks", J. Mol. Liquids, vol. 285, pp. 252–269, julio de 2019.[En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.085
- [23] F. Wang, H. Zhang, X. Xiong, K. Tian, B., Gao, Y., Sun, & T. B. Yu, "Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater", Catalysts, vol. 9, n.° 3, p. 241, marzo de 2019. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.3390/catal9030241
- [24] L. Yan, J. Bing y H. Wu, "The behavior of ozone on different iron oxides surface sites in water", Scientific Rep., vol. 9, n.º 1, octubre de 2019. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1038/s41598-019-50910-w

EPISTEMUS, Ciencia, Tecnología y Salud. vol. 18, núm. 36, enero - junio de 2024, ISSN 2007-8196. DOI:



[25] V. Garzón-Cucaita y J. G. Carriazo, "Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes", TecnoLógicas, vol. 25, n.º 55, noviembre de 2022, art. n.º e2393. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.22430/22565337.2393

[26] M. R. Garza Román, F. R. Carrillo Pedroza, M. d. J. Soria Aguilar y N. G. Picazo Rodriguez, "Descomposición de cianuro usando ozono y óxidos de hierro", Epistemus, vol. 15, n.º 31, abril de 2022.[En línea]. Disponible: https://doi.org/10.36790/epistemus.v15i31.202

[27] M. R. Garza-Román, V. D. Treviño-Rodriguez, M. Soria-Aguilar, F. R. Carrillo-Pedroza, , N. Picazo-Rodriguez, M. A. Sánchez. "Remoción de ferrocianuro con óxidos de hierro, persulfato de sodio e irradiación solar", 2022. https://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/handle/i/8025

[28] D. R. Eaton y M. Pankratz, "The reaction of the hexacyanoferrate(III) ion with hydrogen peroxide", Can. J. Chemistry, vol. 63, n.º 4, pp. 793–797, abril de 1985. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1139/v85-131

[29] J. H. Sánchez-Moreno, "Impacto del Óxido de Zinc (ZnO) y Dióxido de Titanio (TiO2) como fotocatalizadores en la degradación oxidativa del índigo, en efluentes generados por la Industria Textilera". Polo del Conocimiento, pp. 1249-1269, feb. 2022. ISSN 2550-682X.

Cómo citar este artículo:

Treviño Rodríguez, V. D., Carrillo Pedroza, F. R., Soria Aguilar, M. de J., & Aguilera González, E. N. (2024). Fotodescomposición catalítica del ferrocianuro. *EPISTEMUS*, 18(36). https://doi.org/10.36790/epistemus.v18i36.328