

ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE CIANURO CON LA UTILIZACIÓN DE UNA VARIEDAD DE BIOMASAS: UNA REVISIÓN

STUDY OF CYANIDE REMOVAL WITH THE USE OF A VARIETY OF BIOMASS: A REVIEW

Cristhian Feijoo¹

¹ *Dirección de Servicios Especializados, Instituto de Investigación Geológico y Energético, De las Malvas E15-142 y De los Perales, Quito-Ecuador. cristhian.feijoo@geoenergia.gob.ec*

ISSN: 2661-6998

Fecha de recepción: 01-09-2019

Fecha de aceptación: 12-05-2020

RESUMEN

La actividad minero-metalúrgica es causante de la generación de residuos contaminantes de aguas superficiales y suelos. En los procesos de extracción de minerales se realiza la cianuración para la recuperación de metales preciosos, donde se utiliza cianuro, sustancia altamente tóxica. Los efluentes cianurados son tratados convencionalmente con peróxido de hidrógeno o ácido de caro, reactivos que representan altos costos en proceso de detoxificación de soluciones cianuradas. Se han buscado alternativas de materiales para estos tratamientos, mismos que se presentan en esta revisión. Las biomásas y sus derivados permiten tener una idea de las posibles alternativas que se ofrecen en el momento de la descontaminación de residuos cianurados y con la consideración que los costos asociados al tratamiento se reducirían a niveles que podrían ser aplicados a nivel industrial.

Palabras clave: biomásas, carbones activados, cianuro, oxidación, remoción.

ABSTRACT

The mining-metallurgical activity is the cause of the generation of pollutant wastes from surface waters and soils. Mineral extraction processes use cyanidation in the recovery of precious metals, where cyanide, a highly toxic substance is used. Cyanide effluents are conventionally treated with hydrogen peroxide or Caro's acid, reagents that represent high costs in the process of detoxification of cyanide solutions. Alternative materials have been sought for these treatments, which are presented in this review. Biomass and its derivatives allow us to have an idea of the possible alternatives offered at the time of decontamination of cyanide residues and with the consideration that the costs associated with the treatment would be reduced to levels that could be applied at the industrial level.

Keywords: biomass, activated carbons, cyanide, oxidation, removal.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 6 años, el 22 % de la actividad minera ecuatoriana y de países latinoamericanos es efectuada por la minería artesanal, la cual emplea métodos de recuperación del oro mediante el uso de la amalgamación, que utiliza mercurio [1]. Este metal por su potencial contaminante afecta a la flora y la fauna de los ecosistemas, es bioacumulable en el organismo humano, provocando enfermedades muy graves en el sistema nervioso, digestivo y respiratorio y puede ser causante de cáncer a largo plazo [2]. El 78 % restante se dedica a la pequeña minería, donde se utilizan los métodos convencionales de recuperación de metales de interés como son la flotación y cianuración, procesos en los cuales se utilizan sustancias que afectan directamente al recurso hídrico [1].

Los mineros realizan procesos poco tecnificados, por lo que generan desechos que son descargados directamente a los ríos sin ningún tipo de tratamiento previo [3]. La descarga de aguas de mina con concentraciones elevadas de contaminantes puede afectar especialmente la vida acuática. El Drenaje Ácido de Mina (DAM), se constituye de aguas ácidas, ricas en sulfatos y metales pesados, viene a ser una de las fuentes principales de contaminantes de las actividades mineras y tiene el potencial de contaminar las aguas superficiales y subterráneas, por lo que es necesario realizar el tratamiento de este contaminante y así evitar la generación de impactos negativos hacia el ambiente y la población [4].

El cianuro y sus compuestos, descargados en efluentes mineros, son un veneno para los organismos vivos, ya que a pHs inferiores a 9,5 se produce su descomposición a ácido cianhídrico (HCN), un reactivo letal a concentraciones de 250 ppm en el aire. Asimismo, la generación de impactos al agua por la contaminación de metales pesados, la destrucción del suelo sin previo tratamiento y la afectación del aire por gases emanados, han producido efectos negativos en la flora-fauna, debido a la actividad del tipo artesanal y pequeña minería [5].

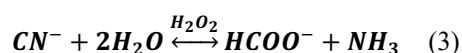
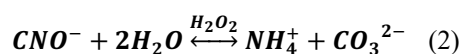
En esta revisión, se estudiaron algunas investigaciones acerca de los métodos convencionales en la remoción del cianuro, así como también, de los métodos alternativos con el uso de biomasa y materiales compuestos obtenidos de carbones activados, con el fin de evaluar los mecanismos de remoción del ion cianuro acuoso.

1.1. Tratamientos Convencionales para la Remoción de Cianuro en Solución Acuosa

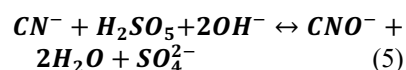
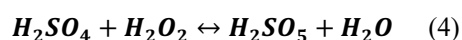
El método más utilizado en la oxidación del ion cianuro es mediante el uso de agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), donde se cede un oxígeno, mismo que reacciona con el ion cianuro para dar como producto un ion de cianato (CNO), como se indica en (1).



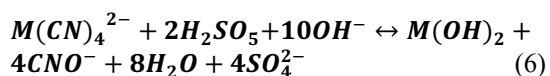
Si las condiciones de oxidación se mantienen, se favorece a la reducción del ion cianato a productos como el carbonato (2) y amoníaco (3) [6-7].



Otro método utiliza el ácido de caro, mismo que es una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (H_2SO_5), el cual presenta un potencial de oxi-reducción de 1,84 V y viene a ser uno de los oxidantes más fuertes utilizados en la oxidación del cianuro, como se presenta en las siguientes reacciones:



Este ácido tiene la capacidad de oxidar los complejos metálicos de cianuro y la descomposición del ion cianato con el mostrado en la reacción (6): [8]



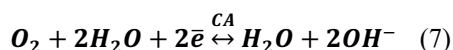
Estas sustancias químicas son eficientes en la remoción del cianuro, pero en la actualidad conllevan altos costos de operación que ascienden a cuatro dólares por kilogramo de cianuro tratado (USD 4/Kg CN^- tratado), por lo que, en los últimos años, se ha buscado nuevos métodos que sean alternativos en la oxidación y detoxificación de soluciones cianuradas [9, 10].

1.2. Metodologías Alternativas a la Oxidación del Cianuro

Catalizadores de carbón activado-metales: el carbón activado (CA) presenta la capacidad de oxidación del cianuro mediante la transformación

directa a cianato o vía cianógeno intermedio (Ec. 7), procesos que aún no ha sido posible determinar, pero que a su vez, los dos son posibles termodinámicamente [11, 12].

La oxidación del cianuro en la superficie del carbón activado puede estar asociada a la generación de peróxido de hidrógeno, por la presencia de grupos funcionales como el cromeno (C_9H_8O), fenómeno mostrado en la siguiente ecuación:



Adicionalmente, la inserción de metales de transición como cobre, plata y níquel, favorecen la adsorción de especies iónicas determinadas y agilitan las reacciones catalíticas. Se ha investigado impregnación de estos metales obteniéndose CA-Ag 0,4 %; CA-Cu 0,4 %; CA-Zn 0,5 %; CA-Cd 0,5 %, CA-Ni 0,3 %; CA-Fe 0,4 %; CA-Cr 0,2 % y CA-virgen, con remociones de cianuro del 95,5; 90,9; 50,8; 50,0; 42,7; 36,4; 13,6 y 10,9 %, respectivamente; partiendo de una solución cianurada de 1100 mg/L NaCN, concentración CA de 15 g/L y agitación por 72 h [13].

Catalizadores de ferritas: los óxidos de algunos metales como el titanio, níquel, zinc y óxidos de hierros en procesos térmicos, forman las llamadas Ferritas. Estos compuestos son insolubles en ácidos y en algunos solventes fuertes, los cuales a su vez presentan propiedades fotocatalíticas.

Se ha probado la oxidación del cianuro con un nanocompuesto de $NiFe_2O_4/TiO_2-SiO_2$ con área superficial de 520 m^2/g , lográndose remociones del 100 % del cianuro partiendo de soluciones de 100 mg/L KCN [14]. Complementario a este estudio, se ha obtenido un sistema de óxidos de Ni-Fe, que en contacto con soluciones de 4 mM de cianuro libre en una cantidad de 2,5 g/L, pH de 9,5 y agitación por 30 minutos, remueve más del 90 % del contaminante [15].

Otros estudios revelan que la acción catalítica de los ferratos (K_2FeO_4) debido al alto potencial del hierro en su estado de oxidación Fe(IV), permiten la oxidación del cianuro a cianato. Partiendo de una relación ferrato/cianuro de 1/1,1 se logran remociones del 99 % [16]

En los últimos años, por otra parte, se ha estudiado el uso de biomásas en la bioadsorción/oxidación del cianuro acuoso, con lo que es posible determinar que estos catalizadores presentan interesantes eficiencias en la remoción y principalmente por su bajo costo y disponibilidad

en la naturaleza. Es por eso, que esta revisión evaluará el fenómeno del comportamiento de bioadsorbentes en la remediación de soluciones cianuradas que generan las plantas metalúrgicas.

2. METODOLOGÍA

En los últimos años, se ha prestado importancia en la detoxificación de efluentes cianurados generados por la industria minera; por ello, algunas investigaciones realizadas muestran la importancia de la utilización de una variedad de biomásas en la remoción-oxidación del ion cianuro. Las biomásas estudiadas comprenden cáscaras de frutas, algas marinas, carbones activados, plantas madereras, entre otras, que dentro de esta revisión se van a estudiar.

2.1. Preparación de las Materias Primas

Generalmente, se aplica un lavado previo de las biomásas, para remover impurezas y suciedad, con un ciclo de al menos 3 lavados con abundante agua. Seguido de un secado entre 50-110 °C por 12-72 horas, dependiendo de la humedad asociada a la biomasa. Las materias secas son trituradas hasta obtener diámetros de partículas menores a 1 mm. Se puede evaluar la influencia de la granulometría de materiales en la remoción del cianuro, debido al área superficial de las partículas; para esto, se separan fracciones de diferentes tamaños mediante el uso de tamices [17, 18].

2.2. Modificación Química de la Estructura de las Biomásas

Para mejorar las propiedades catalíticas de las biomásas en la remoción de cianuro, se realiza el mojado de las mismas con soluciones de ácidos y bases, ya sea para protonar sitios de absorción disponible en la superficie por el contacto con ácido sulfúrico 2 N, o incrementar la microporosidad en el caso de lixiviación de materiales ricos en carbonato de calcio con ácido clorhídrico al 0,5 % [17].

Guzmán et al. [19] modificaron la estructura del carbón activado en presencia de soluciones de amoníaco y ozono para mejorar la oxidación del cianuro. El procedimiento consiste en poner en contacto el carbón activado con amoníaco por 3 días, seguido de un tamizado y secado a 110 °C, un calentamiento a 440 °C durante 3 horas, un lavado con agua desionizada hasta alcanzar pH constante y un secado a 110 °C durante 24 horas [19].

2.3. Adición de Metales de Transición a la Estructura de las Biomosas

La adición de metales de transición es aplicable a la obtención de compósitos de carbón activado (CA)-metal base. Los carbones activados utilizados son lavados con agua para la remoción de partículas finas de carbón y secadas. El proceso de impregnación de sales portadoras de los metales de transición puede realizarse de dos maneras:

- a. Mediante una impregnación de las sales de cobre o plata en relaciones de 1-10:100 sales/CA; seguido de una agitación durante 1-3 días. Un lavado es necesario para remover el exceso de sales sin impregnar y, por último, un secado en estufa [10, 20].
- b. Una impregnación a sequedad de las soluciones cargadas con las sales metálicas; para esto, se agitan soluciones de sales en relaciones de 1:250-500 de masa de cobre/masa de CA [18].

Los compósitos obtenidos son secados a 300-350 °C en muflas por periodos de 1 a 2 horas a la máxima temperatura [10].

2.4. Ensayos de Oxidación/Remoción del Cianuro

Las soluciones utilizadas para los ensayos a nivel laboratorio se denominan soluciones sintéticas, preparadas con una concentración conocida de cianuro de sodio/potasio. Estas concentraciones pueden variar de 1 a 500 mg/L. La determinación de la concentración de cianuro libre se realiza mediante titulación con nitrato de plata, utilizándose como indicador, una solución de yoduro de potasio, donde la titulación se termina cuando la solución presente una coloración turbia-blanquecina. Asimismo, se puede cuantificar la concentración de cianuro con el uso de un electrodo específico. Existen otros métodos de cuantificación que consisten en la volatilización del cianuro con la adición de ácidos y el vapor de ácido cianhídrico es colectado en una solución de sosa cáustica [18].

Mediante las isoterms de adsorción se evalúa la cantidad adsorbida del cianuro por unidad de masa del biosorbente, para esto, se varían las masas de la biomasa y se mantienen constante el volumen y la concentración de la solución cianurada. Estas curvas permiten determinar la capacidad de adsorción del catalizador y en el caso de oxidación-conversión, se evalúa la capacidad de remoción del ion cianuro.

Un ensayo complementario consiste en mantener la cantidad de catalizador y se evalúa la remoción del agente contaminante, lo cual se denomina cinética de adsorción o remoción. En un tiempo determinado, se logra una concentración constante y se determina que se ha llegado a las condiciones de equilibrio. Este parámetro es muy importante en la comparación de catalizadores para evaluar eficiencias y rendimientos de reacción.

Se suelen realizar estos ensayos con la variación de los siguientes parámetros: relación biomasa /volumen de solución cianurada, tomando valores de 1-300 g/L; velocidades de agitación, este parámetro no es influyente en la remoción, pero es variante cuando se requiere la homogenización total de las biomosas que se encuentran en contacto con las soluciones. La aireación utilizada se encuentra en 190 NL/h, el ingreso de aire a la solución cianurada es importante ya que se agiliza el proceso de oxidación del cianuro a cianato [17, 18, 19, 20].

La remoción del cianuro se calcula básicamente como el porcentaje de cianuro removido con respecto de la concentración inicial ($[CN^-]_o$), para esto se toma en cuenta la concentración presente, aún en la solución ($[CN^-]_f$), como lo indica la ecuación (8).

$$\% \text{ Remoción } CN^- = \frac{[CN^-]_o - [CN^-]_f}{[CN^-]_o} \cdot 100 \quad (8)$$

2.5. Caracterización Físicoquímica y Morfológica de las Biomosas

Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR): esta técnica permite la determinación de los grupos funcionales presentes en las biomosas. Para establecer que un adsorbente contiene iones cianuros, se puede realizar un análisis FTIR, donde la presencia de este ion se ubica en un difractograma a la posición de 2100-2050 cm^{-1} . La Tabla 1 muestra algunos de los grupos funcionales de los compuestos derivados del cianuro y de grupos funcionales presentes en algunas biomosas.

Microscopía electrónica de barrido (MEB): permite determinar la morfología de las materias primas, la superficie compleja de las biomosas antes y después del tratamiento de remoción de cianuro. Asimismo, permite visualizar la porosidad de materiales adsorbentes como los carbones activados y cuando se trata de compósitos de carbón activado-metales, se localiza la distribución espacial de los metales adheridos a la superficie carbonácea [17, 22].

Tabla 1: Posiciones características de grupos funcionales en un difractograma FTIR [21]

Nominación	Grupo	Posición (cm ⁻¹)	Información adicional
Carboxílico	-COO ⁻	1591-1385	
Cetónico	C=O	1855-1729	
Hidroxiílico	OH	3791-3413	
Acetileno central	-C≡C-	2235-2215	Desaparece si la simetría es alta
		1335-1325	~1330 causado por flexión -C≡C-CH ₂ -
Nitrilo	-C≡N	2260-2240 Aislado	Las cianamidas (=N- C≡N) dan igual que los conjugados. Los cianuros alcalinos (NaCN, KCN) producen una señal intensa del carbonión en 2100-2050.
		2240-2210 Conjugado	
Isocianato	-N=C=O	2275-2250	Muy intensa, no le afecta conjugación.
Tiocianato	-S-C≡N	2140 Alifático	
		2175-2160 Aromático	
Isotiocianato	-N=C=S	2140-1990 y 1090 Alifático	2100 un poco ancha, dividida o con hombros.
		2130-2040, 1250-930 Aromático	
Dióxido de carbono	CO ₂	2349, 720,5; 667,3	

2.6. Diseño de Biofiltros para la Remoción del Ion Cianuro

Los biofiltros de remoción de cianuro a escala de laboratorio se componen básicamente de un tanque reservorio de solución cianurada, válvulas de regulación de flujo, rotámetro de medición de flujo, una columna de vidrio o plástico donde es colocada la biomasa en un lecho empacado y una descarga para la recolección de la muestra tratada. Lo antes mencionado se puede observar en la Figura 1.

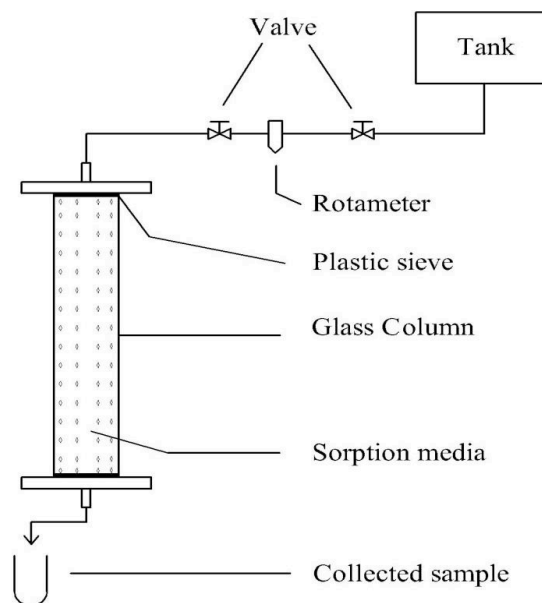


Figura 1: Diseño de un biofiltro utilizado en la remoción de cianuro [23]

Generalmente lo que se evalúa en los biofiltros es la cantidad y altura de la biomasa adicionada en la columna empacada, flujo de alimentación de solución cianurada y la eficiencia con la determinación de la concentración final del ion cianuro en la solución de descarga.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra un resumen de las investigaciones realizadas en la remoción-adsorción y oxidación del ion cianuro utilizando una variedad de biocatalizadores. Es importante recalcar que los ensayos de oxidación, con el uso de cáscaras de banana, se han realizado en un lecho empacado y los otros ensayos en reactores tipo batch a escala de laboratorio. En cada una de las biomásas utilizadas se asocia un proceso en la remoción de cianuro que es característico de cada una, dicho proceso será explicado en las siguientes secciones.

3.1. Influencia de la Remoción del Cianuro con el Uso de Cáscaras de Frutas

Abbas et al. [23] demostraron que las cáscaras de banana son una vía económica y fácil para remover el ion cianuro de aguas residuales. Se obtienen remociones del 95,7 % del ion cianuro partiendo de una concentración inicial de 1 mg CN/L. La adsorción en un lecho empacado incrementa con el aumento del pH, el tiempo de tratamiento y la altura del material adsorbente.

Tabla 2: Resumen de las investigaciones realizadas en la detoxificación del cianuro con el uso de una diversidad de biomásas

Biomasa	Proceso asociado	pH trabajo	Tiempo de contacto (h)	Cantidad de adsorbente (g/L)	Volumen solución cianurada (mL)	Concentración inicial CN ⁻ (mg/L)	Concentración final CN ⁻ (mg/L)	% Remoción CN ⁻	Referencia
Cáscara de banana	Adsorción	8,0	1	1 metros	5 mL/min	1	-	96	23
Bagazo de caña	Adsorción	7,0	40	40	100	30	0,75	80	22
Algas marinas	Reducción	10,3	67	-	1000	400	-	99	24
Carbón activado	Oxidación	11	72	50	1000	100	-	90	25
Carbón activado-metales	Oxidación	10,5	1	80	3000	265	3	99	18
Plantas madereras	Conversión	-	190	2,5	200	2,5	0,2	92	26
Cáscaras de huevo	Adsorción	11	60		100	100	-	97	17

En otra investigación, se determinó que la adsorción del cianuro en biosorbentes de bagazo de caña se consigue a 30 °C, pH de 7, dosis de biosorbente de 40 g/L, para eliminación del 80 % del cianuro en solución. El estado de equilibrio en la remoción se consigue a las 72 h de agitación. En el análisis de espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) presentado en la Figura 2.a, donde se analiza la muestra de bagazo antes y después del proceso de remoción, se evidencia que luego del tratamiento a 1345,4 cm⁻¹ corresponde a nitratos inorgánicos que marcan un sitio potencial en la adsorción del cianuro [22].

Las Figuras 3.c-d tomadas en un microscopio electrónico de barrido a 100x aumentos muestran la biomasa del bagazo de caña antes (Fig. 3.c) y después (Fig. 3.d) del proceso de adsorción del cianuro. Un cambio en la morfología de la superficie de ser liso a áspero y la ocupación de los poros indican la biosorción de cianuro en la superficie y los poros del bagazo de la caña de azúcar, lo que le da una textura rugosa (Fig. 3.d) [22].

3.2. Influencia de la Remoción del Cianuro con el Uso de Algas Marinas

Se ha experimentado la dosificación de microalgas a soluciones sintéticas de cianuro en concentración de 50 a 400 mg/L. Se han probado algunos tipos de algas entre las cuales se encuentran *Arthrospira Máxima*, *Scenedesmus Obliquus* y *Chlorella Sp.* Teniendo que la *S. obliquus* presentó los mayores porcentajes de remoción del ion cianuro, partiendo de soluciones con 400 mg/L de CN WAD, se removió el 97-99 % (Tabla 2) [24].

Las Figuras 3.e-f muestran la coloración de las microalgas *S. obliquus* antes y luego del proceso de oxidación del cianuro. Al inicio (Fig. 3.e) las microalgas se encuentran en gran cantidad y presentan una coloración, y luego de la oxidación estas mueren y se decoloran debido a la acción química del cianuro en solución. Las microalgas tienen la capacidad de convertir el cianuro a sustancias menos contaminantes como el amoníaco y carbonatos (Ec. 2) [24].

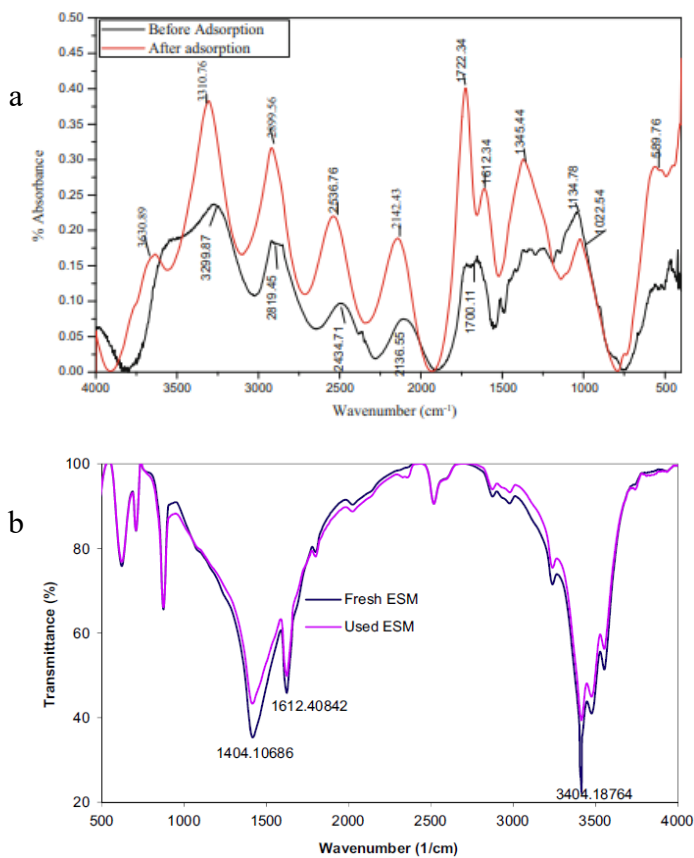


Figura 2: FTIR de las biomazas antes y después del proceso de adsorción de cianuro. a) bagazo de caña. b) cáscaras de huevo [17, 22]

3.3. Influencia de la Remoción del Cianuro con el Uso de Carbones Activados y Compósitos

Dash et al. [25] lograron remociones del 80 % del cianuro de sodio partiendo de un carbón activado virgen (CA). La oxidación del cianuro se ve afectada por el incremento de la concentración del cianuro de sodio en solución. El carbón activado debido a sus grupos funcionales generados en la carbonización y activación, son capaces de captar el oxígeno y formar peróxido de hidrógeno, el cual es el causante de la oxidación del cianuro.

Mudarra [27] logró la remoción del 99 % del ion cianuro a partir de un carbón activado de cuesco de coco impregnado (CAI) con una relación $\text{CuSO}_4:\text{CA}$ de 1:10, utilizando 65 g de CAI para un litro de solución 500 mg CN^-/L . Determinó que con el aumento de la concentración de carbón activado impregnado se favorece la oxidación de cianuro a cianato.

Guzmán et al. [19] prueban la oxidación del cianuro partiendo de un carbón activado modificado con amoníaco, en contacto con una solución de CN^- , adición de CA de 1 g/250 mL solución y flujo de ozono de 300 mL/min. La presencia de carbón activado contribuye a la generación de radicales tipo $\cdot\text{HO}_2$ acompañado con la producción de peróxido, debido al oxígeno suministrado por el gas, incrementa la presencia de agentes oxidantes.

Deveci et al. [10] estudiaron la remoción de cianuro con el uso de carbón activado impregnado de cobre y plata. Ellos observaron que el compuesto que remueve mayor cantidad de cianuro es CA-Ag con porcentajes de remoción del 92,3 % y del 35,4 % para compósitos de CA-Cu; con cantidades de dosificación de CA de 0,2-4,5 g/L, partiendo de una concentración de CN^- de 100 mg/L.

Monser y Adhoum [20] obtuvieron compósitos de CA-Ag y CA-Ni y determinaron que la capacidad de adsorción de los primeros fue de 45,7 mg CN^-/g y de los segundos de 4,3 mg CN^-/g , siendo CA-Ag diez veces más eficientes que CA-Ni.

La impregnación de sales de cobre (CuSO_4 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) en un carbón activado de cuesco de palmiste de 600 m^2/g , llegó a oxidar más del 99 % del ion de cianuro, utilizando 80 g/L de carbón activado modificado, a pH de 10,5 y flujo de aire de 190 NL/h [18].

En todos los casos observados de impregnación de metales en la superficie de carbones activados, la intención es la aceleración de la velocidad de oxidación del cianuro en la formación del ion cianato. Se considera que la acción fotocatalítica de los óxidos de estos metales logran obtener remociones superiores al 90 % del cianuro libre en menos de media hora.

3.4. Influencia de la Remoción del Cianuro con el Uso de Plantas Madereras

Las raíces, ramas, hojas y flores de plantas madereras del género de las *Salix Viminalis* cortadas y en presencia de soluciones cianuradas de 2,5 mg/L de CN^- , bajo luz con una intensidad de 450 lúmenes y 190 h de contacto sólido-líquido, reducen en su totalidad la concentración del cianuro.

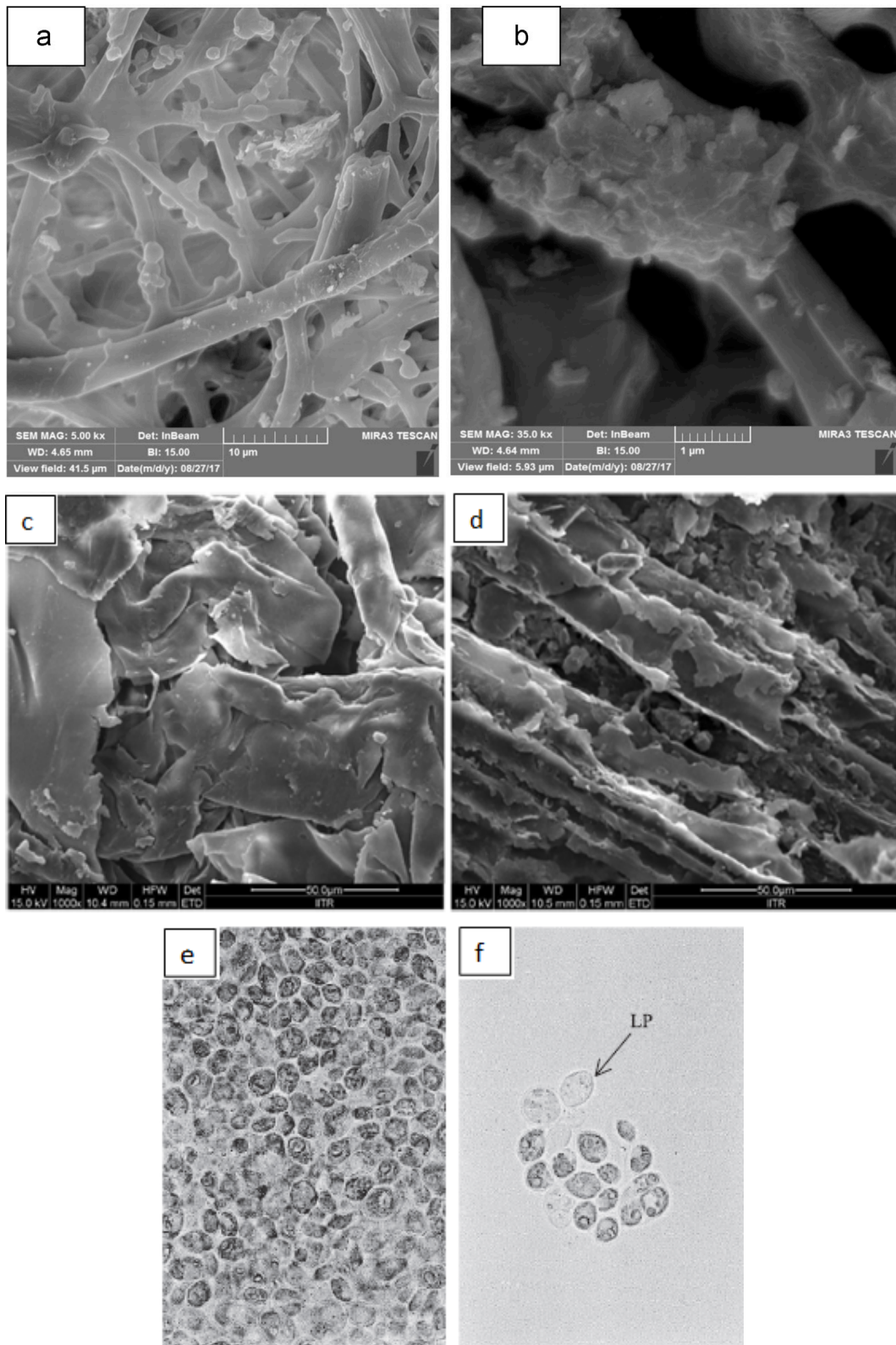


Figura 3: Morfología de las biomosas por microscopía. a) cáscara de huevo a 5000 x. b) cáscara de huevo a 35000 x. c) bagazo de caña antes de la adsorción. d) bagazo de caña después de la adsorción. e) agregación de microalgas *S. obliquus*. f) pérdida de pigmentación de microalgas *S. obliquus* [17, 22, 24]

La transformación del cianuro ocurre cuando esta sustancia entra en contacto con la L-cisteína de las biomásas y por acción enzimática de la β -cianoalanina sintasa, se obtiene la β -cianoalanina y desprendimiento de ácido sulfhídrico; luego esta β -cianoalanina en solución acuosa y por acción enzimática de la β -cianoalanina hidrolasa, producen la asparagina; que es un aminoácido no esencial. Este proceso biológico puede evidenciarse en la Figura 4 [26].

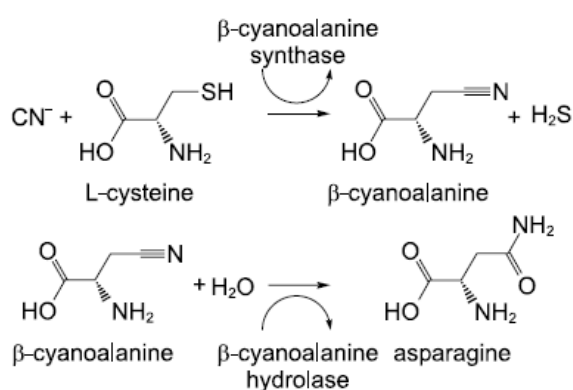


Figura 4: Transformación del cianuro en asparagina en presencia de L-cisteína asistida por actividad enzimática [26]

3.5. Influencia de la Remoción del Cianuro con el Uso de Otras Biomásas

Asgari y Dayari [17] probaron la remoción de cianuro con la utilización de cáscaras de huevo como un material adsorbente. Las cáscaras en este caso fueron sometidas a una lixiviación ácida con ácido clorhídrico diluido (0,5 %), lavadas con agua destilada y secadas a 80 °C. A una solución de cianuro de sodio 100 mg/L se adicionó 0,5 g de material adsorbente, a pH superior 10,5 con tiempo de contacto de 60 minutos, lográndose una remoción del 92 % del cianuro [17].

Las Figuras 3.a-b muestran la morfología de la cáscara de huevo a 5000 y 35000 aumentos en un microscopio electrónico de barrido. La membrana de cáscara luego del tratamiento ácido presenta una estructura compleja con múltiples canales y porosidad, los cuales permiten la adsorción de sustancias como el cianuro [17].

El análisis FTIR de la cáscara de huevo usada muestra que a 2500 cm^{-1} de longitud de onda se encuentra un pico adicional (Fig. 2.b), donde es posible la tensión de triple enlace como en el caso del CN^- ($\text{C}\equiv\text{N}$), lo que evidencia la presencia de iones de cianuro adsorbidos en la cáscara de huevo [17].

De todas las biomásas antes mencionadas, los compósitos de carbón activados obtenidos de materiales lignocelulósicos presentan una acción inmediata y buenas eficiencias en la oxidación del cianuro. Asimismo, estos materiales pueden ser reusados varias veces, para así reducir los costos involucrados en la descontaminación de efluentes de procesos metalúrgicos.

4. CONCLUSIONES

La detoxificación de efluentes cianurados involucra el uso de sustancias químicas, como el peróxido de hidrógeno y el ácido de caro, que a la final representan altos costos de operación a nivel industrial. Por ello, se ha evaluado algunas alternativas, en las cuales se tiene presente el costo de materias primas utilizadas y eficiencias de remoción del ion cianuro.

Las cáscaras de frutas como el banano y el bagazo de caña son capaces de adsorber cianuro de soluciones acuosas y removerlo en porcentajes del 80-96 %. La rugosa superficie de estas biomásas les hace aptas en la fabricación de biofiltros, los cuales serían de fácil operación y de costo relativamente bajo.

La interacción de microalgas con soluciones cianuradas, permite que el cianuro sea transformado en sustancias simples como el amoníaco y carbonatos. Este proceso presenta eficiencias del 99 %, lo que permite determinar que puede ser aplicado a nivel industrial.

La utilización de constituyentes de plantas madereras como raíces, tallos, hojas y flores en la conversión del cianuro se vuelven interesantes, ya que el proceso asociado involucra la reacción del cianuro y la L-cisteína de estas plantas, que, mediante procesos enzimáticos, se obtiene asparagina, que es un aminoácido, mismo que no produciría contaminación en medios acuosos. Este proceso se volvería interesante cuando se experimente con algunas biomásas que presenten un elevado contenido de L-cisteína en su composición.

Las recientes investigaciones revelan que las cáscaras de huevo tratadas con soluciones ácidas generan una microporosidad, la cual es apta para la adsorción de compuestos de cianuro. Esta metodología da apertura a nuevas investigaciones en las cuales se usen biomásas que se constituyan de carbonatos, para que mediante lixivitaciones ácidas se obtengan adsorbentes para procesos de detoxificación de aguas contaminadas.

Los carbones activados en solución producen un

alto potencial de oxidación, lo que es útil cuando se requiere la oxidación de sustancias peligrosas. Los grupos funcionales del carbón activado como el cromeno (C₉H₈O) actúan como catalizadores en la producción de peróxido de hidrógeno necesario para la oxidación del cianuro.

La inserción de metales como la plata, el cobre, el níquel en forma de óxidos en la superficie del carbón activado ha acelerado la acción catalítica en la oxidación del cianuro, permitiendo tener remociones del 99 % en menos de media hora. Estos compósitos presentan mucho interés en la actualidad debido a su reutilización y altas eficiencias.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Banco Central del Ecuador. “Reporte de minería”. Disponible: <https://contenido.bce.fin.ec/documentos/Estadisticas/Hidrocarburos/ReporteMinero012017.pdf> (acceso Agosto 10, 2018).
- [2] Organización Mundial de la Salud. “El mercurio y la salud”, Disponible: <http://www.who.int/mediacentre/factsheet/fs361/es/> (acceso Agosto 10, 2018).
- [3] Sandoval, F. “La Pequeña Minería en el Ecuador”, Mining, Minerals and Sustainable Development, vol. 75. 2001.
- [4] Chaparro, L. “Drenaje ácido de mina formación y manejo”. ESAICA. vol. 1, no. 1, pp. 53-57, 2015.
- [5] M. J. Logsdon, K. Hagelstein, C. I. Terry Mudder, “El Manejo Del Cianuro en la Extracción de Oro”; 2001.
- [6] M. Sarla, M. Pandit, D. K. Tyagi, J. C. Kapoor, “Oxidation of Cyanide in Aqueous Solution by Chemical and Photochemical Process”. J. Hazard. Mater., vol. 116 no. 1–2, pp. 49–56. 2004.
- [7] J. Marsden, C. House, “The Chemistry of Gold Extraction” 2da Edición. Sociey for Mining, Metallurgy, and Inc. Littleton. USA. 2006.
- [8] L. Cesar, J. Montalvo, L. Yokoyama, F. Fonseca, C. Marquez, “Oxidation of cyanide in effluents by Caro’s Acid”. Miner. Eng, vol. 45, pp. 81-87. 2013.
- [9] E. De la Torre, A. Guevara, Y. Pilco, “Alternative Methods for the Treatment of Cyanide Effluents by air and Activated Carbon”. Hydroprocess., pp. 81-87. 2008.
- [10] H. Deveci, E. Y. Yazici, I. Alp, T. Uslu, “Removal of Cyanide from Aqueous Solutions by Plain and Metal-Impregnated Granular Activated Carbons”. International Journal of Mineral Processing., pp 198–208. 2006
- [11] M. D. Adams, “Removal of Cyanide from Solution Using Activated Carbon”. Miner. Eng. vol. 7, no. 9, pp. 1165–1177. 1994.
- [12] R. Roshan, C. Balomajumder, A. Kumar, “Removal of Cyanide from Water and Wastewater using Granular Activated Carbon”. Chem. Eng. Journal, vol. 146, pp. 408-413. 2008.
- [13] E. De la Torre, A. Guevara, P. Ignatov, A. Miño, J. Rivera, L. Jaya, “Desarrollo de nuevos materiales a base de carbón activado con diversas propiedades: magnéticas, de intercambio iónico, mayor resistencia mecánica y características biocidas”. Revista Politécnica., vol. 27, no. 2, pp. 41. 2007.
- [14] M. W. Kadi, R. M. Mohamed, “Environmental Remediation of Aqueous Cyanide by Photocatalytic Oxidation Using a NiFe₂O₄/TiO₂–SiO₂ Core-shell Nanocomposite”. Desalin. Water Treat., vol. 56, no. 7, pp. 1940–1948. 2015.
- [15] M. K. Stoyanova, S. G. Christoskova, “Novel Ni-Fe-Oxide Systems for Catalytic Oxidation of Cyanide in an Aqueous Phase”. Cent. Eur. J. Chemistry, vol. 3, no. 2, pp. 295–310. 2005.
- [16] D. Tiwari, H. U. Kim, B. J. Choi, S. M. Lee, O. H. Kwon, K. M. Choi, J. K. Yang, “Ferrate(VI): A Green Chemical for the Oxidation of Cyanide in Aqueous/Waste Solutions”. J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng., vol. 42, no. 6, pp. 803–810. 2007.
- [17] G. Asgari, A. Dayari, “Experimental Dataset on Acid Treated Eggshell for Removing Cyanide Ions from Synthetic and Industrial Wastewaters”. Data Br., vol. 16, pp. 442–452. 2018.
- [18] D. Pesántez, E. de la Torre, A. Guevara, “Influencia Del Ion Cúprico y Del Cobre Metálico En La Oxidación Del Cianuro Libre Con Aire y Carbón Activo”. Esc. Politec. Nac, pp. 1–7. 2008

- [19] R. Guzmán, C. Perdroza, S. Castillo, “Oxidación de Cianuro En Disolución Acuosa Mediante Ozonización En Presencia de Carbón Activado Modificado”. *Bol. Grup. Español Carbón*, vol. 27, no. 1, pp. 3–6. 2013.
- [20] L. Monser, “Modified Activated Carbon for the Removal of Copper , Zinc , Chromium and Cyanide from Wastewater”. *Separation and purification technology*, vol. 26, no. 2-3, pp. 137–146. 2002.
- [21] F. Rojo, “Tablas de espectroscopía infrarroja”, Disponible:
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_24985.pdf [acceso Agosto 10, 2018].
- [22] N. Singh, C. Balomajumder, “Biosorption of Phenol and Cyanide from Synthetic/Simulated Wastewater by Sugarcane Bagasse Equilibrium Isotherm and Kinetic Analyses”. *Water Conserv. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–14, 2017.
- [23] M. N. Abbas, F. S. Abbas, S. A. Ibrahim, “Cyanide removal from wastewater by using banana peel”, vol. 4, no. 5, pp. 239–247, 2014.
- [24] F. Gurbuz, H. Ciftci, A. Akcil, A. G. Karahan, “Microbial Detoxification of Cyanide Solutions: A New Biotechnological Approach Using Algae”. *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 1–2, pp. 167–176, 2004.
- [25] R. R. Dash, C. Balomajumder, A. Kumar, “Removal of Cyanide from Water and Wastewater Using Granular Activated Carbon”. *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 3, pp. 408–413, 2009.
- [26] M. Larsen, S. Trapp, A. Pirandello, “Removal of Cyanide by Woody Plants”. *Chemosphere*, vol. 54, pp. 1–4, 2003.
- [27] J. Mudarra, “Effect of coconut husk activated carbon reinforced with pentahydrated cupric ions in the removal of cyanide aqueous”, vol. 5, no. 1, 47–54, 2017.