

Descomposición fotocatalítica del ferrocianuro.

Vicente Daniel Treviño-Rodríguez¹, Ma. de Jesús Soria-Aguilar¹, Antonia Martínez Luevanos², Elsa Nadia Aguilera González², Francisco Raúl Carrillo-Pedroza^{1*}

¹Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila. Carr. 57, km 5, 25710 Monclova, Coah.

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza 935, República, 25280 Saltillo, Coah.

*raul.carrillo@uadec.edu.mx

RESUMEN

En los procesos de hidrometalurgia, el uso extendido del cianuro en la extracción de oro plantea desafíos ambientales, particularmente en la generación de aguas residuales contaminadas con compuestos como el ferrocianuro. Este trabajo de investigación se centra en abordar esta problemática aprovechando la radiación solar como agente primario, su combinación con otros agentes como el peróxido de hidrógeno y el persulfato de sodio, además de la aplicación de un catalizador. Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en un entorno de laboratorio, utilizando una solución sintética de ferrocianuro (500 ppm), a la cual se agregó un agente oxidante o un catalizador, dependiendo de la prueba. Estas soluciones fueron expuestas a la luz solar natural. Los resultados revelaron que, en una hora, se logró una descomposición del 62% de hierro en forma de precipitados, y con la introducción de un catalizador, este porcentaje aumentó hasta valores por encima del 90% al cabo de 6 horas. Este enfoque no sólo demuestra la eficacia de la oxidación avanzada impulsada por la radiación solar, sino también la mejora sustancial mediante el uso de catalizadores y otros agentes, destacando su potencial aplicación en la gestión sostenible de efluentes en la industria minero-metalúrgica.

PALABRAS CLAVE: *ferrocianuro; oxidación; fotocatalisis*

ANTECEDENTES

Los procesos de oxidación avanzada son tecnologías utilizadas para el tratamiento de aguas residuales, gracias a su gran efectividad en la eliminación de contaminantes de baja biodegradabilidad o de alta estabilidad, el mecanismo de los procesos de oxidación avanzada depende de la formación de especies oxidantes donde destaca el radical hidroxilo (Kumar y col., 2021). Además, la generación de radicales libres se realiza con oxígeno, peróxido de hidrógeno y un catalizador potenciado, por lo que solo el agua es un subproducto de la reacción y dióxido de carbono (Rayaroth y col., 2022).

La tecnología de estos procesos es capaz de oxidar diversos contaminantes, y si el proceso es lo suficientemente largo o se mantiene en un estado de oxidación intermedio, permite combinarse con otros métodos de purificación, como los procesos biológicos, se puede lograr la mineralización (Glaze y col., 1987). La oxidación avanzada utiliza reactivos como el peróxido de hidrógeno o el ozono, o consume mucha energía (radiación ultravioleta). Combinados con otros procesos como la adsorción o procesos biológicos, han demostrado ser potencialmente beneficiosos en términos de ahorro energético y/o químico (Al-Obaide y col., 2018).

El peróxido de hidrógeno en los procesos de oxidación avanzada es uno de los agentes oxidantes más utilizados, aunque su poder oxidante en ocasiones no es suficiente para descomponer cierto tipo de compuestos, por lo que requiere de su combinación con otros agentes oxidantes o incluso un catalizador. Amaouche y col. (2019), encontraron que el H_2O_2 es efectivo en la oxidación del cianuro en rangos remoción de cianuro de entre 60-90%, donde se empleó óxido de cobre como catalizador; la variación entre los porcentajes de remoción se deben a la dosis aplicada de óxidos de cobre, ya que esta aumentaba la formación de radicales hidroxilos los cuales son los encargados de la oxidación, los autores reportaron que la reacción entre el peróxido y cianuro fue lenta, pero al añadir los óxidos de cobre y al aumentar las concentraciones de este incremento la eficiencia del proceso.

Para el tratamiento de aguas residuales el persulfato de sodio es utilizado frecuentemente como agente oxidante, ya que este es capaz de generar radicales sulfatos (SO_4) y radicales hidroxilos ($OH\cdot$), los cuales en los procesos de oxidación son los principales encargados de remover los contaminantes. Autores como Kusic y col., (2006) 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; aunque también destacan como desventaja lo lento que es su cinética en condiciones ambientales. No obstante, autores como Liu y col. mencionan que el persulfato activado bajo radiación lleva a la generación de radicales libre, mejorando la cinética de este (Liu y col., 2021).

La activación de algunos oxidantes requiere el uso de luz (como la luz ultravioleta, la visible o la luz infrarroja); esta radiación puede actuar directamente sobre el sistema o actuar como fuerza impulsora para activar el fotocatalizador (Mediavilla y col, 2019).

En el caso de la fotocatalisis, el uso de luz solar es un proceso que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato, consistente en un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción, lo que permite la eliminación de contaminantes. Los catalizadores más utilizados en fotocatalisis son los óxidos metálicos, como los de titanio, zinc y de hierro, en sus diferentes especies como hematita, la goetita y la magnetita. Los catalizadores actúan como un semi conductor que absorben la radiación con mayor efectividad y así logran que la reacción que se quiere obtener ocurra con mayor facilidad, o simplemente ocurra. Mediavilla y col. (2019) estudiaron de manera simultánea la degradación del cianuro y el tiocianato presentes en aguas residuales de la industria del coque, utilizaron una variedad de condiciones luminosas desde luz solar simulada a luz ultravioleta; para el cianuro, la fotodescomposición fue muy eficiente con respecto al tiocianato, donde su campo de conversión a compuesto más seguros como el cianato fue casi completa en un periodo de 6 horas.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados fueron: Ferrocianuro de potasio ($K_4[Fe(CN)_6]$, 99.2%), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 50%) fueron obtenidos de FAGA Lab, persulfato de sodio ($Na_2O_8S_2$, $\geq 98\%$) obtenido de SIGMA-AIDRICH, el hidróxido de sodio ($NaOH$, 98.9 % obtenido de ANALYTYKA), agua destilada obtenida de JALMEK, óxidos de hierro proveniente de residuos industriales. Los datos de radiación solar a la que se expusieron las soluciones de ferrocianuro fueron obtenidos en tiempo real de: TuTiempo.net y The Weather Channel, las cuales indican la radiación por hora, con valores entre 829 y 834 W/m^2 . El recipiente utilizado como depósito para las soluciones de ferrocianuro fue un de plástico cristalino duro, con unas dimensiones de 30*20*8, equivalentes 4800 cm^3 (4.8 litros), de los cuales se utilizaron 1.3 litros.

Para el análisis de los elementos presentes en el catalizador se utilizó el equipo de espectroscopia de fluorescencia de rayos x, mientras que para las muestras líquidas se utilizó el equipo de espectroscopia de absorción atómica. En cuanto a la parte de termodinámica se utilizó el software Medusa para la elaboración de los diagramas de equilibrio.

La solución sintética de ferrocianuro (solución estándar) se estableció a una concentración de 500 ppm, usando ferrocianuro de potasio. Dependiendo de la prueba, se agregaron diferentes oxidantes a la solución, así como el catalizador. La Tabla 1 muestra las diferentes condiciones realizadas en los experimentos.

Tabla 1 Condiciones de pruebas experimentales con agentes oxidantes, (pH 11, expuesto a radiación de 834 W/m²).

Prueba	Etiqueta
FeCN + UV _{solar}	F1-F8
FeCN + UV _{solar}	M1
FeCN + UV _{solar} + Na ₂ O ₈ S ₂	M2
FeCN + UV _{solar} + H ₂ O ₂	M3
FeCN + UV _{solar} + Na ₂ O ₈ S ₂ + H ₂ O ₂	M4
FeCN + UV _{solar} + Óxidos	M5
FeCN + UV _{solar} + Na ₂ O ₈ S ₂ + Óxidos	M6
FeCN + UV _{solar} + H ₂ O ₂ + Óxidos	M7
FeCN + UV _{solar} + Na ₂ O ₈ S ₂ + H ₂ O ₂ + Óxidos	M8
FeCN + UV _{solar} + Óxidos	Ox1-Ox8

Posteriormente, la solución se pasó a un recipiente contenedor y se expuso a la luz solar (Figura 1) por un tiempo total 14 horas divididas en 2 días. La temperatura ambiente promedio al inicio de la prueba fue de 30°C, se tomaron muestras en distintos periodos de tiempo, durante el primer día, fueron tomadas cada 1,2,4,6 horas y cada 4,8 horas durante el segundo día, además de que se tomaron muestras en 2 periodos sin exposición denominados como “reposo”, correspondientes a 10 y 76 horas respectivamente.

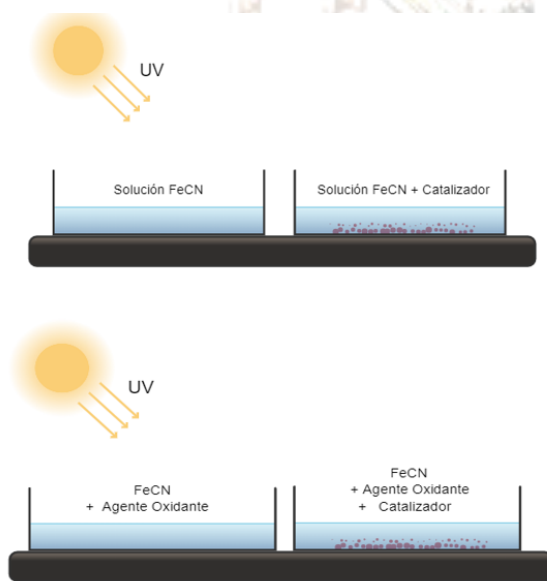


Figura1. Representación del proceso de descomposición con/sin catalizador

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

En la Figura 2 se muestra el porcentaje de descomposición en las soluciones de ferrocianuro expuestas a la radiación, mostrando que durante las primeras 18 horas de exposición con una radiación promedio de 829 W/m^2 .

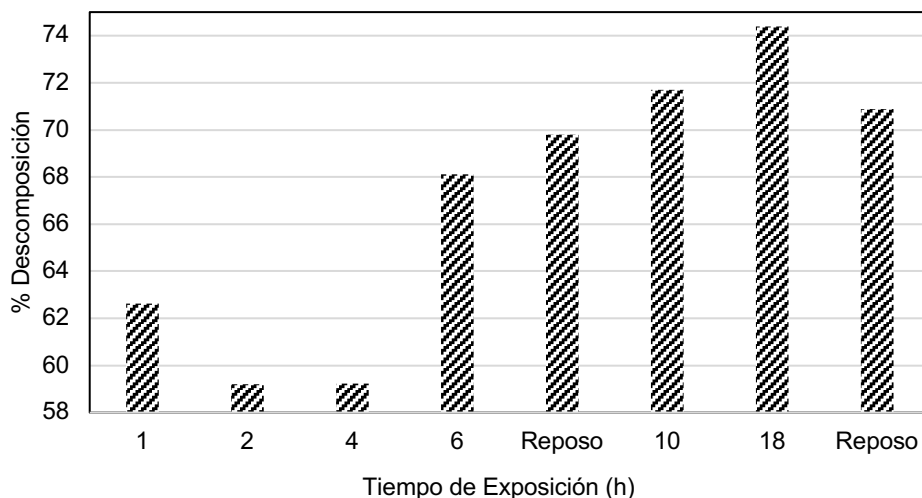


Figura 2. Porcentaje de descomposición del ferrocianuro por radiación solar.

La descomposición de ferrocianuro alcanzó un 62.62% durante la primera hora de la prueba, lo que es un indicativo de la descomposición comprobando lo dicho por Liu y col., el ferrocianuro libera gradualmente 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.

En cuanto al periodo entre las 2-4 horas de exposición se presentó una reducción llegando al 59.21%, el que podría deberse a la estabilidad del ferrocianuro y a que el cianuro que se logró liberar no logró oxidarse y favoreció a la formación de ferrocianuro, no obstante, al cabo de 6 horas el porcentaje de descomposición aumentó un 8.89% y continuó subiendo hasta llegar a 15.18%, lo que corresponde a un total de 75% 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, confirmando 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.

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

En la Figura 3 se muestra la recuperación de hierro en porcentaje de las soluciones de ferrocianuro-agente oxidante donde las primeras 14 horas representan a una prueba sin el uso de catalizador y las siguientes 14,36 y 68 horas corresponden a una prueba utilizando catalizador.

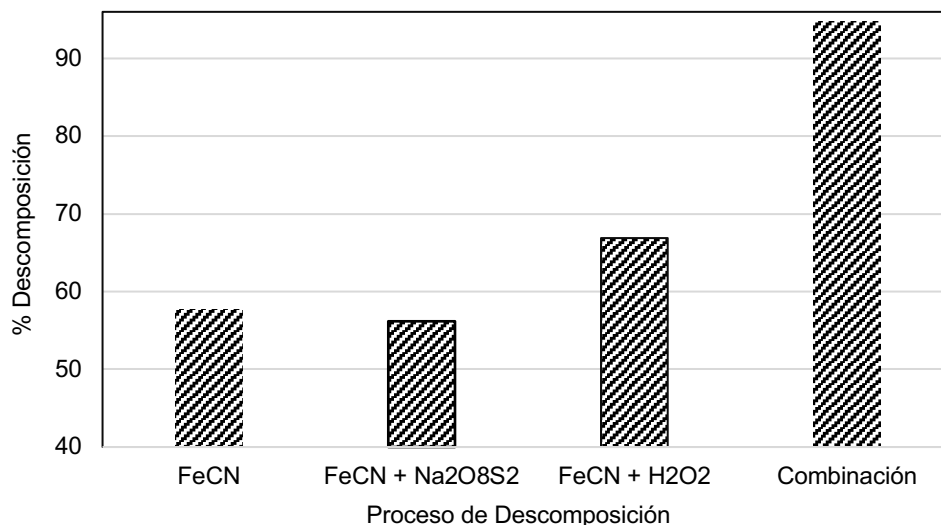


Figura 3. Comparación del porcentaje de descomposición del ferrocianuro utilizando diferentes oxidantes.

La prueba que mostro mejores resultados fue la combinación de los agentes oxidantes con un 94% de descomposición, por si solos los agentes oxidantes, el peróxido de hidrógeno fue el que presentó mejores resultados obteniendo un 67 % de descomposición mejorando un 9% más que el obtenido en esta ocasión con la solución de ferrocianuro sin agente oxidante, mientras que la utilización de peróxido de hidrógeno no presentó bajo estas condiciones resultados favorables ya que fue un 10% menor a la del persulfato y a su vez un 1 % menor a la prueba sin agentes oxidantes.

Pruebas de descomposición con catalizador

La tabla 2 presente el análisis químico del material utilizado como catalizador. Este material consiste en óxidos de hierro, tipo jarosita, la cual es un residuo del proceso de lixiviación de zinc.

Tabla 2. Elementos principales que componen el catalizador.

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

Los resultados de la foto descomposición utilizando este material son mostrados en la Figura 4.

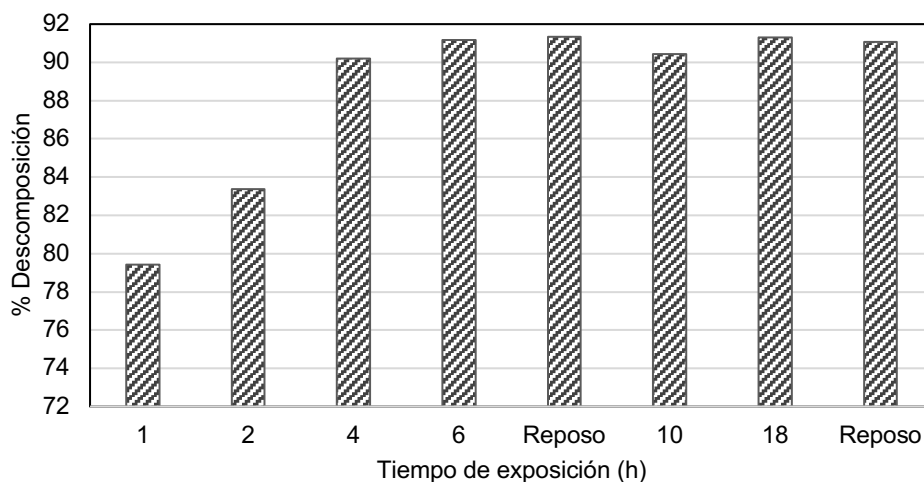


Figura 4. Porcentaje de descomposición del ferrocianuro por radiación solar y óxidos de hierro.

El porcentaje de hierro en la mayoría de la prueba se mantuvo en un 91% con la excepción de las primeras dos horas, donde la primera hora mostró un 79.42%, el cual si es comparado con la primera hora sin el uso de catalizador existió un aumento del 16.8%. Llegando a la marca de las 4 horas llegó al 90.19% de descomposición, lo que representa un 30.98% de mejoría con el uso de un catalizador y a partir de ahí se presentaron pequeñas variaciones menores al 1%, además de que el problema que presentaba la formación de pequeñas partes de ferrocianuro a partir del cianuro que no se convirtió en cianato no se presentó, por lo que el uso de este catalizador favorece el proceso.

Estos porcentajes de hierro en la solución, en partes por millón representan al cabo de una hora 13.60 ppm representando una reducción de 52.503 ppm tomando como referencia que, dentro de la solución de ferrocianuro a 500 ppm, hay proporcionalmente 66.108 ppm de hierro donde ocurrió una reducción del 79.42 %.

Mientras que a las 18 horas las partes por millón se redujeron a 5.74, dato que si lo comparamos con las 16.93 ppm obtenidas durante la prueba de 18 horas de exposición en las que no se utilizó 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%), los que se han comprobado en investigaciones como la de Garza-Román (2022), donde comprobaron la eficiencia como catalizador de estos óxidos para la remoción de cianuro, destacando que óxido de zinc mejora su efectividad mediante la luz solar.

Uso de agentes oxidantes y catalizador

La Figura 5 muestra las pruebas en las que se usó el catalizador y los oxidantes persulfato de sodio y el peróxido de hidrógeno, con los cuales se llegó al 100 % de descomposición, el cual es una mejora de

2.29% de la descomposición obtenida sin el uso de agente oxidante (97.70%) y la combinación presentó con las descomposición más baja con 92.87%; no obstante con el paso del tiempo de exposición la descomposición utilizando peróxido y la combinación presentan una reducción en el porcentaje de descomposición (94.26% y 79.21% respectivamente), lo que podría referirse al problema anteriormente mencionado de la formación de ferrocianuro a partir del hierro precipitado y el cianuro que no se descompuso en cianato dentro de la solución. Finalmente, a las 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.

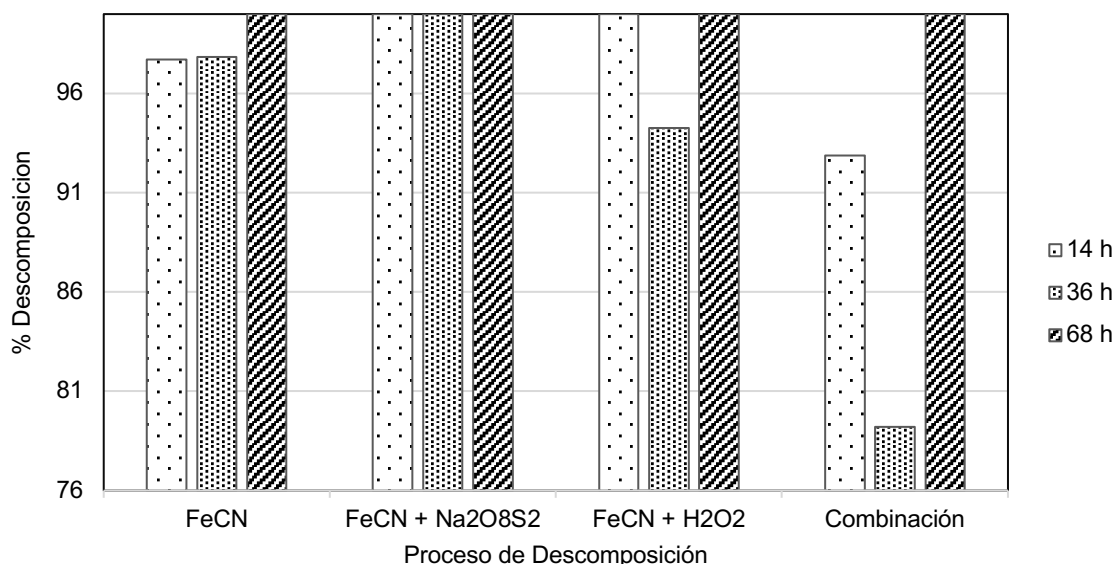
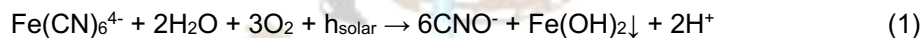


Figura 5. Porcentaje de descomposición del ferrocianuro con agentes oxidantes y catalizador.

Mecanismo de descomposición del ferrocianuro

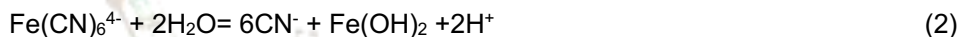
Como ya se había mencionado con anterioridad, la descomposición por radiación solar implica procesos fotoquímicos, cuando los rayos solares impactan en el ferrocianuro, los electrones del complejo ferrocianuro tienen la capacidad de absorber fotones de alta energía.



La reacción anterior engloba de manera general el proceso de descomposición del ferrocianuro dentro de una solución acuosa, que entra en contacto con la radiación solar más oxígeno presente en el ambiente,

obtendríamos como productos cianato (CNO^-), un precipitado como lo es el hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), además la posible liberación de hidrogeno.

No obstante, en el proceso de fotodescomposición por radiación solar del ferrocianuro, ocurren otras reacciones previas para llegar a los productos antes mencionados. El proceso de descomposición inicia con la ruptura del complejo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, la reacción produce cianuro e inicia la formación del precipitado de hidróxido ferroso:



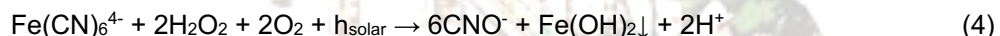
Ya que ocurrió la primera reacción de descomposición, cianuro que se libero de este proceso, continua su proceso de descomposición, el cianuro se oxida a cianato el cual como antes se menciona es un compuesto mas seguro que el cianuro libre; la reacción de oxidación del cianuro es la siguiente:



La descomposición de cianuro debe de realizarse a pH mayor de 10, para evitar la formación de cianuro de hidrogeno (HCN), el cual en la clasificación de los cianuros se encuentra entre los más peligroso.

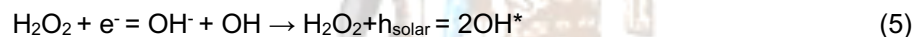
En cuanto al uso de forma individual del persulfato de sodio y el peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes se emplearían las siguientes reacciones:

Al utilizar el peróxido de hidrógeno como agente oxidante, este emplea la siguiente reacción general:



En esta ecuación, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) actúa como agente oxidante, liberando oxígeno activo que oxida el ferrocianuro. Los productos incluyen cianato (CNO^-), hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e hidrogeno (2H^+).

La primera reacción que ocurre al utilizar un agente oxidante como lo es el peróxido de hidrógeno, es su interacción con el agente principal que es la radiación solar, el este y el peróxido de hidrógeno, forman como producto el radical hidroxilo, el cual es que interactuara con el ferrocianuro.

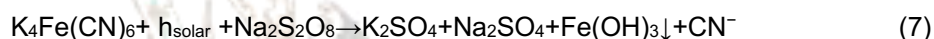


A partir de estos radicales formados que se están formando por la radiación solar y el peróxido de hidrógeno, los cuales se encargan de descomponer el ferrocianuro a cianuro e hidróxido ferroso como precipitado. Al igual que con solo la utilización de radiación solar, el cianuro sigue reaccionando, pero esta vez combinado con los radicales hidroxilos formados con el peróxido de hidrogeno, formando el cianato.

La descomposición del ferrocianuro de potasio con persulfato de sodio puede resultar en la oxidación completa del ferrocianuro, liberación de cianuro o cianato, y formación de hidróxido férrico como precipitado. La ecuación química general sería:



La ecuación específica de la reacción puede ser más detallada y compleja, pero aquí hay una representación simplificada de los productos:



En esta ecuación, el persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) actúa como agente oxidante, liberando oxígeno activo que oxida el ferrocianuro. Se forma sulfato de potasio (K_2SO_4), sulfato de sodio (Na_2SO_4), hidróxido férrico (Fe(OH)_3) como precipitado, y cianuro (CN^-) como producto de la descomposición.

La utilización de un catalizador en el proceso de descomposición del ferrocianuro, es un proceso que puede ser muy específico y detallado, por lo que no se puede dar una reacción exacta, por lo que la siguiente reacción es una representación general:



Esta ecuación general muestra la descomposición del ferrocianuro en presencia de jarosita y oxígeno. La jarosita podría actuar como catalizador para la oxidación del ferrocianuro. Los productos específicos dependerán de las condiciones exactas de la reacción, pero podrían incluir la formación de cianuro o cianato y la precipitación de hidróxido férrico (Fe(OH)_3).

La presencia de un catalizador acelera la reacción global y puede influir en los productos que se forman, como la formación de más radicales con poder oxidante. Todos estos radicales, favorece a la eliminación del cianuro libre que se llegue a desprender por el proceso de descomposición o en dado caso favorecerían a la formación de cianuro a cianato, el cual es una forma más segura a comparación del cianuro libre.

CONCLUSIONES

Independientemente del tipo de agente oxidante utilizado, bajo las condiciones de exposición a la radiación solar, el ferrocianuro se descompuso 62% en una hora, esta descomposición se vuelve gradual con el tiempo, por lo que para llegar a una descomposición total de este compuesto requerirá de grandes periodos de tiempo a exposición contante para lograr dicha descomposición (71% en 14 horas). Con el uso de

agentes oxidantes, la combinación peróxido más persulfato permite una descomposición del 94.78 % en 14 horas de exposición.

El uso de un residuo, como la jarosita, permite la descomposición del ferrocianuro catalizando la fotodescomposición solo con luz solar, con resultados similares en un periodo de una hora, a los resultados obtenidos en 14 horas de exposición sin catalizador. En combinación del catalizador con los agentes oxidantes se obtuvo una descomposición casi total del complejo entre el 92-100%.

AGRADECIMIENTOS

Al CONAHCYT por la beca otorgada a Vicente Trevino para sus estudios de maestría dentro del programa de Maestría en Ciencias y Tecnología de la Metalurgia.

REFERENCIAS

- Kumar, K., Singh, K. y Shah, (2021). Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment, in *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, Editor(s): Maulin P. Shah, Elsevier, 1-31.
- Rayaroth, M., Aravindakumar, C., Shah, N. y Boczkaj, G. (2022). Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review, *Chemical Engineering Journal*. 430, p. 133002.
- Glaze, W., Kang, J. y Chapin, D. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation," *Ozone-science & Engineering* 9, pp. 335-352.
- Amaouche, H., Chergui, S., Halet, F., Réda Yeddou, A., Chergui, A., Nadjemi, B. y Ould-Dris, A. (2019) Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by copper oxide. *Water Sci Technol* 80 (1): 126–133.
- Liu, Z., Kou, J., Xing, Y., y Sun, C. (2021). Recovery of Gold from Ore with Potassium Ferrocyanide Solution under UV Light. *Minerals*, 11, 4, p. 387, [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2075-163X/11/4/387>.
- Al-Obaidi, A., Salim, S., Zangana, S., y Alabdraba, W. (2018). Industrial wastewater treatment by advanced oxidation processes – a review. *Journal of advanced Sciences and Engineering Technologies*, 1, pp. 24.
- Mediavilla, J., Perez, B., Cordoba, M., Espina, J. y Ania, C. (2019). Photochemical degradation of cyanides and thiocyanates from an industrial wastewater, *Molecules*, 24, (7).
- Kusic, N., Koprivanac, N., y loncaric A., (2006). Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal* 123, pp. 127-137.

Garza-Román, M., Carrillo-Pedroza, F., Soria-Aguilar, M. y Picazo-Rodriguez, N. (2022). Descomposición de cianuro usando ozono y óxidos de hierro. EPISTEMUS, 15 (31), pp. 63-69.

