

# Influencia del ion cúprico y del cobre metálico en la oxidación del cianuro libre con aire y carbón activado

Daniel Pesántez, Ernesto de la Torre y Alicia Guevara

*Departamento de Metalurgia Extractiva*

depas25@gmail.com

## Resumen

Se desarrolló carbón activado modificado (CAM) por la presencia de cobre metálico y sales de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) impregnadas en su estructura microporosa con una superficie específica de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se estudió la influencia del ion cúprico y del cobre metálico en la oxidación del ion cianuro con aire y CAM mediante soluciones sintéticas de cianuro de sodio, en lechos fluidizados agitados, utilizando  $80 \text{ g/L}$  de CAM, a pH de 10.5 y  $190 \text{ N L/h}$  de aire. Se logró oxidar el 99% de ion cianuro en 180 min, pudiéndose reutilizar el CAM por varias veces. Ensayos realizados con el CAM y efluentes industriales del proceso de cianuración-carbón en pulpa de minerales polisulfurados, presentaron la oxidación del 99.5% de cianuro libre, incrementando 26 veces la velocidad del proceso.

**Palabras claves:** oxidación cianuro libre, carbón activado modificado, sales de cobre, tratamiento de efluentes cianurados.

## Abstract

Modified active carbon (CAM) was developed by impregnation of metallic copper and copper salts ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) on the microporous structure of an activated carbon ( $600 \text{ m}^2/\text{g}$  of specific surface). The influence of the cupric ion and the metallic copper on the oxidation of the cyanide ion with air and CAM was studied using synthetic solutions of sodium cyanide in fluidized bed reactors employing  $80 \text{ g/L}$  CAM,  $\text{pH} = 10.5$  and  $190 \text{ N L/h}$  of air. An oxidation of 99.0% of the cyanide ion was achieved after 180 min. CAM was reused several times for further procedures. Different tests were run using CAM and industrial effluents from processes of cyanidation-carbon in pulp of polysulfide minerals that showed an oxidation of free cyanide of 99.5%, thus, increasing 26 times the oxidation process velocity.

**Keywords:** free cyanide oxidation, modified activated carbon, copper salts, cyanide effluent treatment.

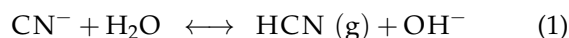
## 1 Introducción

La gestión de las aguas de desecho de las industrias mineras y galvánicas, debe considerar necesariamente en sus procesos, la descomposición del ion cianuro debido a su gran toxicidad para los seres vivos.

Las normas ambientales vigentes (Tulas, 2002), estipulan una concentración de cianuro total de  $0.2 \text{ mg/L}$  en un vertido para un sistema de agua dulce superficial y de  $1 \text{ mg/L}$  en las alcantarillas. Estos valores contrastan con los contenidos medios de los efluentes de los procesos de carbón en pulpa (CIP), los que reportan valores superiores a  $500 \text{ mg/L}$  de cianuro libre.

Los métodos convencionales de tratamiento de efluentes de cianuración con peróxido de hidrógeno, o con ácido de caro son costosos ( $4 \text{ \$ USD/kg CN}^-$ ), por lo que tiene mucho interés en el desarrollo de métodos alternativos de detoxificación del ion cianuro, tales como su oxidación a cianato. (De la Torre *et al.*, 2008; Cotruvo *et al.*, 2007; Deveci *et al.*, 2006; Gaviria y Meza, 2006)

Los mecanismos de descomposición del ion cianuro soluble son complejos y ocurren por reacciones de hidrólisis y oxidación dependiendo de los valores de pH y potencial redox (Eh) de las soluciones. La hidrólisis del cianuro a cianuro de hidrógeno volátil (reacción 1), se produce a valores de pH menores que 10.5 siendo crítica a pH menores que el  $\text{pK}_a$  del cianuro igual a 9.39 (Adams, 1990).

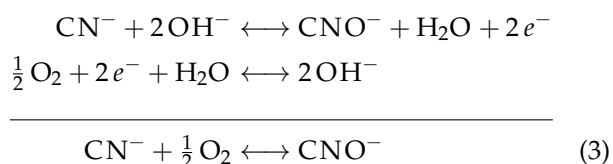


A valores de pH mayores que 10.5 se produce otra reacción de hidrólisis, aunque con una cinética muy lenta a temperatura ambiente, ésta provoca la gradual descomposición del cianuro de soluciones alcalinas:

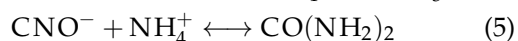
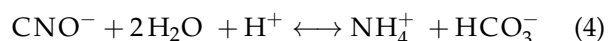


La oxidación de cianuro a cianato es termodinámicamente favorable a temperatura ambiente, pero la cinética de esta reacción es sumamente lenta en ausencia de

un catalizador. Los ensayos realizados por Adams (1990) con oxígeno o nitrógeno puros burbujeados a través de una solución cianurada a diferentes velocidades, demuestran que la concentración de oxígeno en la solución no tiene efecto por sí sola en la velocidad de descomposición del cianuro. Las reacciones de media celda de la oxidación de cianuro con oxígeno se presentan seguidamente (reacción 3).



Adicionalmente se conoce que el ion cianato se descompone lentamente por acción del agua formando carbonato de amonio y urea, según las reacciones (4) y (5), respectivamente.



Los mecanismos de descomposición del ion cianuro disuelto son muy complejos, sin embargo algunos autores (Adams, 1990; Roshan *et al.*, 2008) proponen considerar la descomposición de cianuro en forma global con una cinética de primer orden:

$$\ln[\text{CN}^-]_t = \ln[\text{CN}^-]_0 - k_1 t \quad (6)$$

donde  $k_1$  es la constante de la velocidad específica de reacción global,  $[\text{CN}^-]_0$  la concentración de cianuro inicial y  $[\text{CN}^-]_t$  la concentración de cianuro en el instante  $t$ .

**Tabla 1.** Velocidad específica de descomposición del cianuro de sodio en solución acuosa 20 °C. *Condiciones:* concentración inicial cianuro 500 mg/L NaCN; inyección aire  $[\text{O}_2 \text{ disuelto}] = 8.1 \text{ mg/L}$ , núm. iodo = 300 mg  $\text{I}_2/\text{g CA}$ ; carbón activado en polvo  $d_{80} < 38 \mu\text{m}$  (De la Torre *et al.*, 2008)

Gas	Oxígeno en solución (mg/L)	$k_1 [h^{-1}]$	
		Carbón activado (25 g/L)	Sin carbón activado
Ninguno	6.5	0.0214	0.00104
Nitrógeno	2.5	0.0473	0.00267
Oxígeno	> 20	0.0512	0.00252

El carbón activado (CA) ha sido usado para remover el cianuro de soluciones acuosas y se lo identifica como un catalizador para la oxidación de ion cianuro a cianato, no ha sido posible determinar si la oxidación procede directamente o vía cianógeno intermedio; las dos reacciones son termodinámicamente posibles (Roshan *et al.*, 2008; Adams, 1990).

De la Torre *et al.*, (2007) y Adams (1990) reportaron que la presencia de carbón activado en una solución cianurada con inyección de nitrógeno, oxígeno, o aire tiene

un marcado efecto en la velocidad de descomposición de cianuro, evidenciado por el incremento de los valores de  $k_1$  de la ecuación 6.

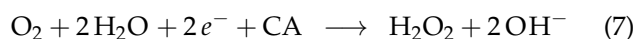
**Tabla 2.** Velocidad específica de descomposición del cianuro de sodio en solución acuosa 20 °C. *Condiciones:* concentración inicial cianuro 500 mg/L NaCN; inyección aire  $[\text{O}_2 \text{ disuelto}] = 8.1 \text{ mg/L}$ , núm. iodo = 300 mg  $\text{I}_2/\text{g CA}$ ; carbón activado en polvo  $d_{80} < 38 \mu\text{m}$  (De la Torre *et al.*, 2008)

Concentración carbón activado (g/L)	$k_1 [h^{-1}]$	Concentración carbón activado (g/L)	$k_1 [h^{-1}]$
10	0.0024	200	0.0140
30	0.0041	300	0.0299
150	0.0066	400	0.0307

**Tabla 3.** Carbones impregnados con metales, capacidad de remoción NaCN en solución acuosa 20 °C. *Condiciones:*  $[\text{NaCN}]_0 = 1.100 \text{ mg/L}$ ; [Carbón activado] = 15 g/L; tiempo 72 h (De la Torre *et al.*, 2007)

Carbón activado impregnado	[NaCN] Residual (mg/L)	Carbón activado impregnado	[NaCN] Residual (mg/L)
CA - Ag 0.4%	50	CA - Ni 0.3%	630
CA - Cu 0.4%	100	CA - Fe 0.4%	700
CA - Zn 0.5%	530	CA - Cr 0.2%	950
CA - Cd 0.5%	550	CA - virgen	980

La utilización de carbón activado granular en la oxidación del ion cianuro, facilita su recuperación y reutilización, con tecnologías similares a los procesos de carbón en pulpa (CIP), su naturaleza, superficie específica, porosidad, granulometría y grupos funcionales son factores importantes que influyen en la cinética de la oxidación del  $\text{CN}^-$ , estos últimos la incrementan, debido a la oxidación de compuestos de tipo cromene ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ ) en la superficie del carbón activado que propicia la formación de peróxido de hidrógeno. (De la Torre *et al.*, 2008; Deveci *et al.*, 2006).



Los metales como plata, cobre, níquel presente en la porosidad del carbón activado, favorece la adsorción de determinadas especies iónicas y propician diversas reacciones catalíticas. En la tabla 3 se reporta la influencia de la impregnación de varios metales en el carbón activado, respecto a la remoción de cianuro en soluciones sintéticas de NaCN.

Dash *et al.*, (2009), muestra el comportamiento de la adsorción de cianuro de sodio con carbón activado granular (2–4 mm) para una concentración 20 g CA/L, alcanzando una remoción de 4.85 mg  $\text{CN}^-/\text{g CA}$  a las 72 h, semejante a lo obtenido por Marsden (2006), este valor se incrementa al emplear carbones modificados con sales de plata y cobre que presentan niveles la adsorción de cianuro en solución de 26.5 y 22.4 mg  $\text{CN}^-/\text{g CA}$

respectivamente. (Deveci *et al.*, 2006; Adhoum y Monser, 2003)

Donde  $q_C$  (mg/L) es la concentración del cianuro adsorbido en equilibrio por gramo de carbón activado y  $C_{eq}$  (mg/L) es la concentración de cianuro en equilibrio en solución. La constante  $Q$  representa la máxima capacidad de remover cianuro libre con el carbón impregnado y  $b$  la constante de Langmuir. La energía de adsorción es negativa ya que ocurre espontáneamente debido a la elevada afinidad del  $CN^-$  por el carbón impregnado con cobre.

**Tabla 4.** Remoción de NaCN con carbón activado impregnado. Modelo Langmuir. (Deveci *et al.*, 2006)

Absorbente	Q (mg/L)	b (L/mg)	$\Delta G$ (kcal/mol)
Carbón Activado Impregnado cobre (0.43 % Cu)	23.95	0.06	-4.40

En este contexto la presente investigación, quiere estudiar la influencia de las sales de cobre en la oxidación catalítica de cianuro libre con aire y carbón activado, evaluar la influencia de las sales de cobre impregnadas en la superficie del carbón activado, en la oxidación del cianuro con aire y carbón activado y evaluar la influencia del cobre metálico presente en la superficie del carbón activado, obtenido por reducción de sales de cobre impregnadas, en la oxidación del cianuro con aire y carbón activado.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

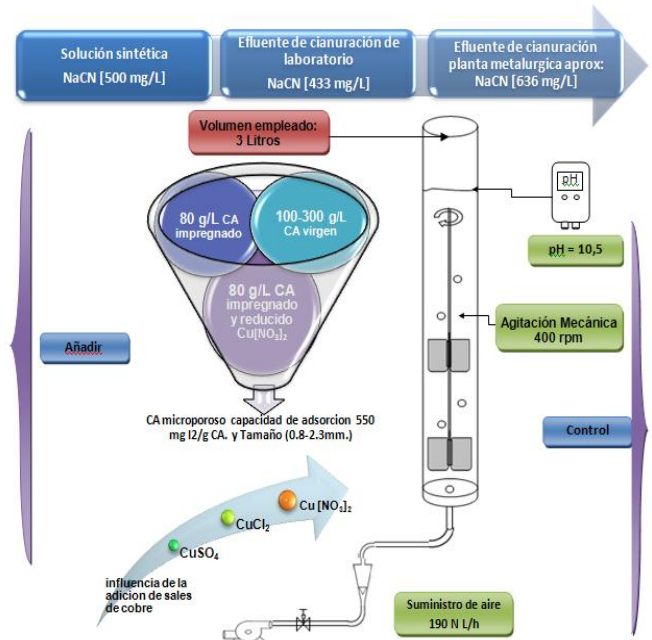
Se trabajó con 3 L de soluciones: sintéticas de cianuro de sodio (grado analítico) 0.5 g/L con pH entre 10.5 y 11.5 y con soluciones reales, que son efluentes líquidos del proceso de cianuración carbón en pulpa CIP obtenidos en laboratorio y soluciones de cianuración generados por una industria de extracción de oro del país.

Se adicionaron cantidades variables de carbón activado virgen (CA), impregnado (CAI) e impregnado y reducido (CAM), de granulometría (0.8–2.3 mm). El carbón activado que se utilizó para la realización de los ensayos de oxidación de cianuro, es de producción nacional, a partir de cuesco de palmiste por carbonización y activado físicamente con vapor de agua, es un material microporoso de capacidad de adsorción de 550 mg  $I_2$ /g CA.

Las soluciones se sometieron a agitación mecánica (400 rpm) y aereación (180–210 N L/h) a 0.72 atm y temperatura ambiente (18–20 °C).

Se emplearon sales de cobre como:  $CuSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ , las cuales se agregaron directamente a los ensayos en solución y como agente impregnante para la modificación del carbón activado. Se tomaron muestras de las soluciones para determinar la concentración

cianuro libre, mediante titulación volumétrica con nitrato de plata 4.33 g/L y empleando el electrodo específico de cianuro. La determinación de cianuro WAD se lo realizó por destilación a pH 4.5 con ácido acético 1 : 9 y acetato de sodio. El pH de la solución se controla mediante la adición de una suspensión de cal al 20 %.



**Figura 1.** Esquema de la metodología experimental

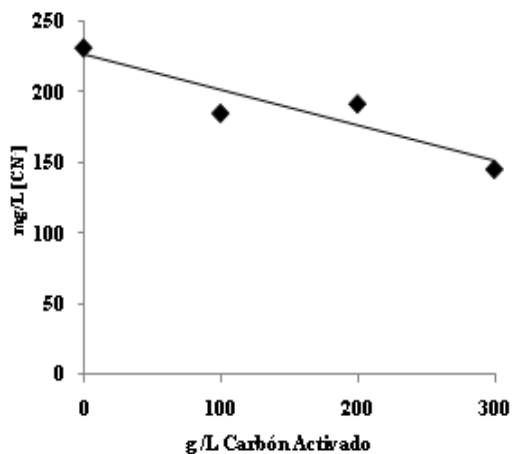
### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Oxidación del cianuro libre en soluciones sintéticas de NaCN

Se investigó la influencia de la adición de diferentes cantidades de carbón activado, de cobre metálico granular (3 mm de arista) y de sales de cobre ( $CuSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ) al proceso de oxidación del cianuro libre, agregadas en solución en concentraciones desde 50 a 150 mg Cu/L al momento de iniciar el tratamiento (Figura 1).

#### 2.2.2 Impregnación de sales de cobre en carbón activado

Se preparó 100 m/L de solución de  $CuSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ , (3000 mg Cu/L) a pH 4. Se colocó entre 75–150 g CA en la solución, conjuntamente con la solución de la sal de cobre, por 1 h y se agitó mecánicamente (400 rpm). Se evaporó la solución hasta la sequedad y se lavó el carbón con agua desmineralizada. Para reducir el cobre presente en la porosidad del carbón activado, se trató el carbón impregnado con  $Cu(NO_3)_2$  por 4 h a 600 °C, en un horno Nichols mono solera piloto, que opera en atmósfera reductora (4 % de CO y 11 %  $H_2$ ) por combustión de gas licuado de petróleo.



**Figura 2.** Influencia de la Concentración de Carbón Activado en la Oxidación de Cianuro Libre. Condiciones: pH 12, aire 180 N L/h, tamaño CA  $0.8 \times 2.3$  mm, No. Iodo 550 mg  $I_2$ /g CA, tiempo 480 min

### 2.2.3 Tratamiento de efluentes cianurados industriales

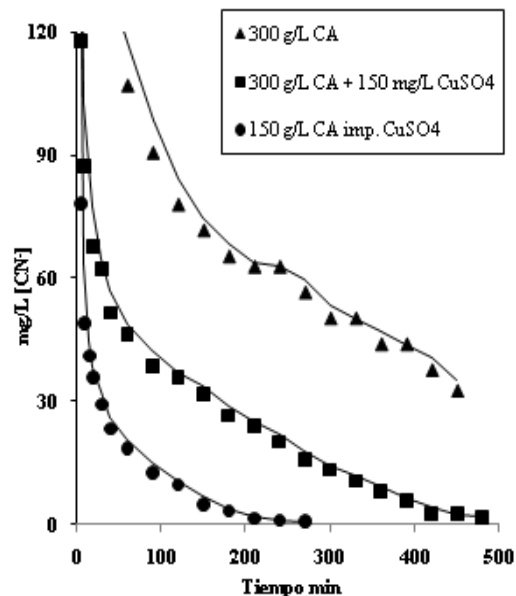
Se aplicó un proceso similar al descrito para de soluciones sintéticas de NaCN, a efluentes provenientes de la industria minera, que tiene una concentración de 0.33 g/L NaCN, y pH entre 10.5 a 11.5, y 10% de sólidos.

### 2.2.4 Determinación de la concentración de Cianuro Libre y Cianuro WAD

La concentración de cianuro libre en soluciones claras, se determinó por volumetría usando nitrato de plata para concentraciones mayores a 5 mg/L y con el electrodo específico para cianuro (Orion Ion Plus 9606BN). Si las concentraciones están entre 0.05 a 10 mg/L, tanto en soluciones claras como en pulpas. El Cianuro WAD se determina por destilación a pH 4.5, empleando ácido acético.

### 2.2.5 Caracterización de las soluciones, efluentes y carbón activado

Las concentraciones de metales en soluciones, efluentes y carbón activado se determinan por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin-Elmer AA300). El carbón activado, es calcinado y disgregado con ácidos minerales vía microondas. La composición mineralógica de los carbones activados impregnados y reducidos se analiza mediante difracción de rayos X (DRX Bruker D8 Advance) con los programas Difrac-plus (EVA y TOPAS) (Bruker, 2000).



**Figura 3.** Influencia de la adición de una solución de  $CuSO_4$  y CA impregnado con 1.57% Cu. Condiciones: pH 10.5, 180 L/h de aire, granulometría  $0.8 \times 2.3$  mm, cap. de adsorción 550–570 mg  $I_2$ /g CA

## 3 Resultados y Discusión

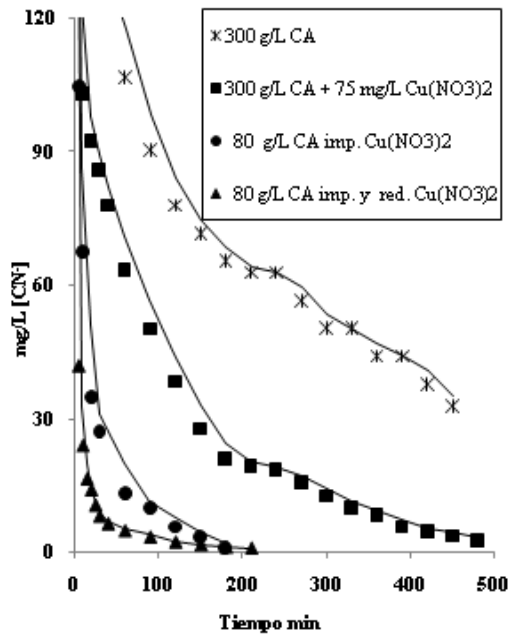
### 3.1 Oxidación de cianuro libre en soluciones sintéticas

Las reacciones de oxidación, son responsables de la mayor pérdida de cianuro de las soluciones acuosas, en estas, el cianuro es fácilmente oxidable a cianato o cianógeno, que son significativamente menos tóxicos que el gas cianhídrico "HCN" (Dash *et al.*, 2009).

La cantidad de carbón activado añadido al proceso de oxidación (figura 2) y la presencia de oxígeno en la solución debido al burbujeo de este, representa una mayor pérdida de cianuro libre.

El aumento de la concentración de carbón activado genera el incremento en la cinética de oxidación del cianuro, variando la constante  $k_1$  de 0.0233 (100 g CA/L) a  $0.1002 \text{ h}^{-1}$  (300 g CA/L).

Los análisis de cobre en las muestras de carbón activado impregnado, reportan 1.57% Cu en peso para  $CuSO_4$  y 2.05% Cu para  $Cu(NO_3)_2$ , resultados que indican una mayor afinidad del carbón activado por el nitrato de cobre, en las condiciones experimentales ensayadas.



**Figura 4.** Influencia de la Adición una Solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , CA Impregnado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (2.05% Cu), CA Impregnado-Reducido  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (2.05% Cu), Condiciones: pH 10.5, aire 180 N L/h, tamaño CA  $0.8 \times 2.3$  mm, No. Iodo 550 mg  $\text{I}_2$ /g CA

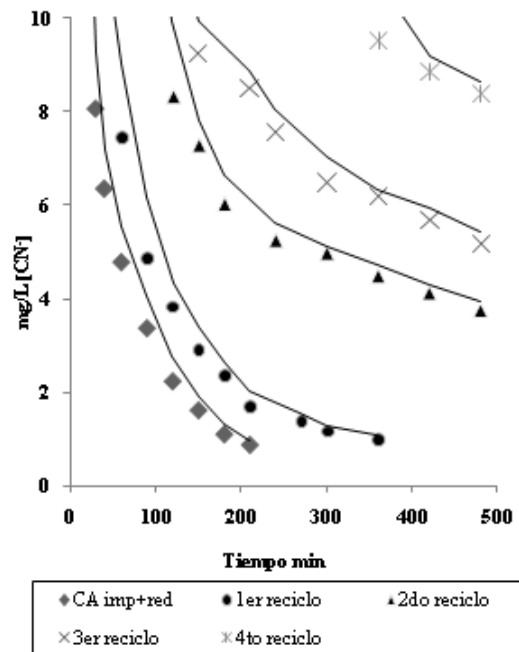
Las figuras 3 y 4 ilustran el incremento en la pérdida de ion cianuro libre al introducir al proceso sales de cobre ( $\text{CuSO}_4$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) y el carbón impregnado y reducido. En todos los casos el proceso de remoción del ion cianuro en solución, se inicia con una cinética elevada, reduciéndose paulatinamente hasta llegar a estabilizarse. Este comportamiento podría estar relacionado con la disminución de la concentración del ion cianuro en solución y con la lenta difusión de los reactivos hacia el interior de los poros del carbón. Además los sitios activos del carbón se saturan por la adsorción de los complejos  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ , según la distribución de las especies ciano-cuprosas dominantes en estas condiciones. (Deveci *et al.*, 2006; Lu *et al.*, 2002)

Con 150 g/L de carbón activado impregnado con  $\text{CuSO}_4$ , se logra una concentración final de 0.7 mg/L  $\text{CN}^-$  en 270 min, con  $k_1$  de  $0.5963 \text{ h}^{-1}$ , mientras que la constante de velocidad empleando 300 g/L carbón activado virgen es de  $0.1002 \text{ h}^{-1}$ , esto es 6 veces inferior.

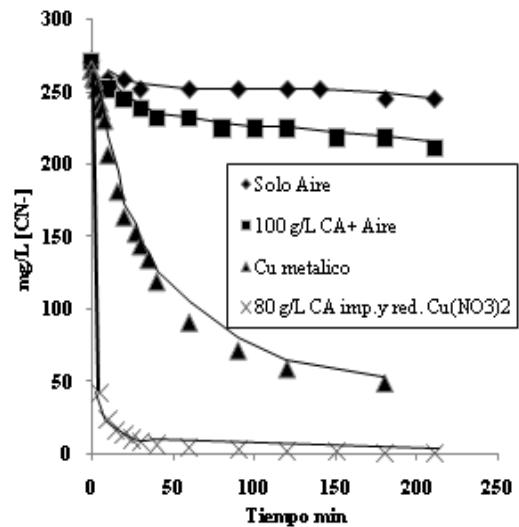
En la figura 4 se observa que con 80 g/L de carbón activado impregnado con nitrato de cobre, se alcanza una concentración final de 0.7 mg/L  $\text{CN}^-$  en 180 min, lográndose una oxidación de 99.8% del ion cianuro y al emplear carbón activado impregnado y reducido se obtiene una concentración de 0.87 mg/L  $\text{CN}^-$  a 210 min. La adsorción del ion cianuro en el carbón activado impregnado se da espontáneamente (Adams, 1990), con una capacidad de remoción de cianuro libre de  $3.37 \text{ mg CN}^-/\text{g}$  carbón activado impregnado con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  en 180 min, mientras que la capacidad de remoción del carbón virgen de  $0.85 \text{ mg CN}^-/\text{g CA}$  en condiciones similares.

En la tabla 5, los análisis por difracción de rayos x

muestran que el carbón activado impregnado presenta  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_2$  en su superficie, mientras que en el impregnado-reducido se evidencia la presencia de  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}$  metálico.



**Figura 5.** Reciclo de Carbón Activado Impregnado y Reducido con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (2.05% Cu). Condiciones: concentración 80 g CA Imp. – Red./L, pH 10.5, aire 180 N L/h, tamaño CA  $0.8 \times 2.3$  mm, No. Iodo 550 mg  $\text{I}_2$ /g CA



**Figura 6.** Variación de la cinética de remoción del ion cianuro a través del empleo de aire, CA virgen, cobre metálico y CA Impregnado-Reducido  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (2.05% Cu), Condiciones: pH 10.5, aire 180 N L/h, tamaño CA  $0.8 \times 2.3$  mm, No. Iodo 550 mg  $\text{I}_2$ /g CA

En la figura 5 se presenta los resultados de la reutilización del carbón activado impregnado-reducido, observándose una disminución de la cinética y capacidad de remoción del ion cianuro conforme se reutiliza el producto, sin embargo en el cuarto reciclo todavía se logra

una remoción del 97%. Este comportamiento puede estar relacionado con la pérdida del cobre presente en la superficie del carbón (tabla 6).

La variación que ha experimentado la cinética del proceso se puede apreciar en la figura 6, la cual indica cuan efectivo es el empleo del carbón activado impregnado y reducido. Además se comprueba la sinergia que existe en la utilización de las dos fases de este catalizador que son el cobre metálico y el carbón activado, que de otra forma al ser utilizados por si solos no presentan mayores beneficios.

### 3.2 Tratamiento de efluentes cianurados industriales

Con los resultados obtenidos a través de los distintos ensayos realizados, se observó el comportamiento del CAM en las soluciones sintéticas de NaCN, logrando mejorar tanto las cinéticas del proceso como también reducir la cantidad de CAM que se emplea para alcanzar los mismos resultados, los cuales están definidos por la concentración final de las soluciones inferiores a 1 mg/LCN<sup>-</sup>.

El carbón activado impregnado con Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y reducido con una concentración de 80 g/L, se emplea para el tratamiento de efluentes cianurados industriales, con el fin de evidenciar su aplicabilidad industrial en suspensiones con 10% de sólidos. Los resultados presentados en la tabla 7, demuestran que la oxidación del efluente es muy rápida y llega a una detoxificación del 99.6% en 135 min.

Los resultados que se han obtenido al emplear el CAM evidencian una reducción en el tiempo de tratamiento debido al incremento en la cinética de remoción del ion cianuro libre.

### 3.3 Cinéticas de remoción de cianuro libre

La cinética de oxidación envuelve dos procesos: la reacción del cobre adsorbido en la superficie del carbón y la adsorción y/u oxidación del ion cianuro o de los complejos cianurados que ocurre en la porosidad del carbón. (Deveci *et al.*, 2006) de esta forma se puede observar en las figuras 3, 4, 5 y 6, la tendencia inicial y final del proceso de remoción del cianuro, dando como resultado que al inicio del proceso se desarrolle muy rápidamente la disminución de la concentración del cianuro libre y en una segunda parte un trabajo de adsorción de las especies presentes en la solución que pertenece a una cinética más lenta.

Con base a la ecuación (6) que considera la oxidación del CN<sup>-</sup> como una reacción de primer orden se calcula las velocidades específicas de reacción evaluándose su correlación lineal ( $R^2$ ), los resultados se presentan en la tabla 8.

**Tabla 5.** Análisis de difracción de rayos X, para carbón impregnado y carbón impregnado y reducido

Mineral	Fórmula	CA impregnado y reducido Contenido (%)	CA impregnado Contenido (%)
Carbón	C	80	89
Cuprita	CuO	10	—
Cobre	Cu	3	—
Cristobalita	SiO <sub>2</sub>	7	5
Gerhardita	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	—	6

**Tabla 6.** Pérdida de Cobre del Carbón Activado Impregnado y Reducido

Ciclos	% Cu CA impregnado	% Cu CA Impregnado y reducido
1er reciclo	0.94	1.01
3er reciclo	0.59	0.92
4to reciclo	0.42	0.89

**Tabla 7.** Características del efluente de la Mina Agro Industrial Corazón, antes y después del tratamiento

Muestra	NaCN mg/L	CN <sup>-</sup> mg/L	CN <sub>WAD</sub> g/L
inicial	325.1	172.5	1.2
final	1.3	0.7	0.2

## 4 Conclusiones

1. La capacidad de remoción del ion cianuro en solución utilizando aire y carbón activado, puede ser mejorada significativamente con la adición de iones cobre en solución o impregnados en la porosidad del carbón activado. La remoción del ion cianuro en soluciones sintéticas es de 99.8% con aire y 80 g/L de carbón activado impregnado con Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o impregnado-reducido, mientras que sólo del 30% de oxidación que se alcanza con aire y carbón activado, en 3 h.
2. La velocidad específica de reacción ( $k_1$ ) varía desde 0.0233 h<sup>-1</sup> con carbón activado, hasta 0.605 h<sup>-1</sup> con carbón impregnado y reducido en el tratamiento de efluentes industriales, esto demuestra la positiva influencia del ion cúprico y del cobre en la cinética de las reacciones de oxidación del ion cianuro, mejorando la cinética de oxidación en alrededor de 26 veces.
3. El tratamiento de un efluente de cianuración industrial presenta una oxidación de 99.6% de cianuro libre y de 99.9% de cianuro WAD en un tiempo total de 135 min empleando carbón impregnado con Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y reducido (CAM).

4. Ensayos realizados empleando carbón activado impregnado y reducido (CAM) determinan que la sal de cobre impregnada ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) se reduce hasta  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}$  metálico en la porosidad del carbón, lo que favorece su re-utilización.

## Agradecimientos

Los autores dejan constancia de su agradecimiento a la Escuela Politécnica Nacional y el Proyecto Semilla PIS-08-01, por el apoyo financiero para la realización de esta investigación, además al personal del Departamento de Metalurgia Extractiva.

Tabla 8. Parámetros de la cinética de primer orden para la oxidación de cianuro libre

Parámetros	Tiempo min	$\text{CN}^-$ final mg/L	Oxidación %	$k_1$ $\text{h}^{-1}$	$R^2$
100 g/L Carbón activado	480	185.70	31.3	0.0233	0.98
80 g/L CA Imp. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solución NaCN	180	0.75	99.7	0.3175	0.99
80 g/L CA Imp. Red $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solución NaCN	180	0.69	99.7	0.2992	0.97
80 g/L CA Imp. Red $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ efluente industrial	135	0.88	99.5	0.6055	0.96

## Referencias

- [1] Adams, M., 1990. *The Chemical Behavior of cyanide in the extraction of gold 1. Kinetics of Cyanide loss in the Presence and absence of Activated Carbon*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 90 (2). 37.
- [2] Adhoum, N. y Monser, L., 2002. *Removal of Cyanide from Aqueous Solution using Impregnated Activated Carbon*. Chemical Engineering and Processing, 41. 17.
- [3] Bruker Advanced Xray solutions, 2000. *Diffraction Plus Topas general profile and structure analysis software for power diffraction data*. Bruker Axs GMBH, Germany.
- [4] Cotruvo, J., Fawell, J., Giddings, M., Jackson, P., Magara, Y. y Ohanian, E., 2007. *Cyanide in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. 3ra Edición. pp 3-4.
- [5] Dash, R., Balomajumder, C. y Kumar, A., 2009. *Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon*. Chemical Engineering Journal, Himachal Pradesh, India, 146, pp 408-413.
- [6] Deveci, H., Yazici, E., Alp, I. y Ulsu, T., 2006. *Removal of Cyanide from Aqueous Solutions by Plain and Metal-Impregnated Granular Activated Carbons*. International Journal of Mineral Processing, 79. 198.
- [7] De la Torre, E., Guevara, A., Ignatov, P., Miño, A., Rivera, J. y Jaya, L., 2007. *Desarrollo de nuevos materiales a base de carbón activado con diversas propiedades: magnéticas, de intercambio iónico, mayor resistencia mecánica y características biocidas*. Politécnica, Volumen 27, No.2, pp 41.
- [8] De la Torre, E., Guevara, A. y Pilco, Y., 2008. *Alternative Methods for the Treatment of Cyanide Effluents by air and Activated Carbon*. Hydroprocess, Santiago de Chile, Chile, pp 13-23.
- [9] Gaviria, A. y Meza, L., 2006. *Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos*. Dyna, julio, año/vol, 73, numero 149, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, pp 31-34.
- [10] Lu, J., Dreisinger, D. y Cooper, W., 2002. *Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system*. Hydro-metallurgy 66, Vancouver, Canada, pp 23-36.
- [11] Marsden, J. y House, C., 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*. 2da Edición, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, USA.
- [12] Marsh, H. y Rodríguez, F., 2006. *Activated Carbon*. Elsevier, Londres, Reino Unido, pp 447.
- [13] Roshan, R., Balomajumder, C., Kumar, A., 2008. *Removal of Cyanide from Water and Wastewater using Granular Activated Carbon*. Chemical Engineering Journal, 146. 408.
- [14] Smith, A. y Mudder, T., 1991. *Chemistry and treatment of Cyanidation Wastes*. Editorial Mining Journal Books, Londres, Reino Unido, pp 60, 201-202.
- [15] TULAS, 2002. *Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua*. Texto Unificado de Legislación Ambiental, Libro VI, 2002, pp 295-328.