

**REMOCIÓN DE CIANURO EN RELAVES AURÍFEROS UTILIZANDO BIOCHAR
PRODUCIDO A PARTIR DE TALLOS DE *Gliricidia sepium*.**



HELEINE VANESSA RAMOS AVILEZ

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS, D.T y C.
2012.**

**REMOCIÓN DE CIANURO EN RELAVES AURÍFEROS UTILIZANDO BIOCHAR
PRODUCIDO A PARTIR DE TALLOS DE *Gliricidia sepium*.**

HELEINE VANESSA RAMOS AVILEZ

Trabajo de grado para optar el título de ingeniero químico

Director

Jesús Olivero Verbel Ph. D

Grupo de Química Ambiental y Computacional

Co- Director

Lesly Tejeda Benitez M.Sc

Grupo de Investigación GIPIQ

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS, D.T y C.
2012.**

Nota de aceptación

Evaluadora

Cartagena, 13 /09/2012

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de grado a:

Jehová, por darme sabiduría, entendimiento y disciplina, por su gracia y su favor.

Mi mamá, por ser mi motivación en los momentos más difíciles.

Yasmín Avilez por su ayuda.

Jorge Perea por su apoyo y compañía

Todas las personas que de una forma u otra fueron indispensables en mi formación.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el aporte que las siguientes personas hicieron para la elaboración y desarrollo de este trabajo:

Al Dr Jesús Olivero Verbel, por apoyar y permitir el desarrollo de esta investigación.

A la profesora Lesly Tejada, por guiarme durante este proceso.

Al químico farmacéutico Orlando de la Rosa por su colaboración en los análisis realizados en la Universidad de Cartagena.

Al químico Freddy Young por compartir su experiencia e información adquirida durante los años de trabajo en las minas del Sur de Bolívar

Al Grupo de Química Ambiental y Computacional por su apoyo y colaboración.

A los laboratorios de la Universidad de Antioquía, Argos y Tecnoquímicas S.A.

A los profesores, compañeros y amigos que fueron parte activa en la formación adquirida.

CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	17
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
2. JUSTIFICACIÓN	20
3. OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	22
3.1. OBJETIVO GENERAL	22
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3.3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	23
4. MARCO DE REFERENCIA	24
4.1. ESTADO DEL ARTE	24
4.2. ANTECEDENTES	27
4.3. MARCO TEÓRICO	30
4.3.1. EL BIOCHAR Y SU PRODUCCIÓN.	30
4.3.2. DEGRADACIÓN DEL BIOCHAR.	31

4.3.3. EL BIOCHAR PARA RETENER CARBONO FUERA DE LA ATMÓSFERA.	33
4.3.4. EL BIOCHAR PARA MEJORAR LA CALIDAD DEL SUELO.	33
4.3.5. EL BIOCHAR COMO ADSORBENTE.	34
4.3.6. USO ENERGÉTICO DEL BIOCHAR.	36
4.3.7. EL CIANURO Y LA MINERÍA DEL ORO.	38
4.3.8. TOXICIDAD DEL CIANURO.	38
4.3.9. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LA <i>GLIRICIDIA SEPIUM</i> .	41
4.3.10. PROCESO DE ADSORCIÓN.	42
4.3.11. EL SUR DE BOLÍVAR Y LA MINERÍA.	47
4.3.12. MINA CATANGA.	49
4.3.13. MARCO LEGAL.	50
5. METODOLOGÍA	52
5.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN.	52
5.2. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.	52
5.2.1. FUENTES DE INFORMACIÓN PRIMARIA.	52
5.2.2. FUENTES DE INFORMACIÓN SECUNDARIAS.	53
5.3 MUESTRAS	53

5.3.1. SOLUCIONES SINTÉTICAS DE CIANURO.	53
5.3.2. RELAVE AURÍFERO.	54
5.4. VARIABLES.	55
5.4.1. OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES.	55
5.5. DISEÑO EXPERIMENTAL.	56
5.6. PROCEDIMIENTO	57
5.6.1. PREPARACIÓN DEL BIOCHAR.	58
5.6.2. CARACTERIZACIÓN DEL BIOCHAR.	59
5.6.3. DETERMINACIÓN DE EFICIENCIA DE ADSORCIÓN DEL BIOCHAR.	60
5.4. IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO	61
5.4.1. CONSTRUCCIÓN DE LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN.	61
5.4.2. NORMALIZACIÓN DEL MÉTODO.	62
5.4.3. MEDIDA DE LAS SOLUCIONES SINTÉTICAS DE CIANURO.	63
5.4.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.	64
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
6.1. PREPARACIÓN DEL BIOCHAR.	66
6.2. CARACTERIZACIÓN DEL BIOCHAR.	67

6.2.1. ÁREA SUPERFICIAL.	68
6.3. DETERMINACIÓN DE EFICIENCIA DE ADSORCIÓN DEL BIOCHAR.	72
6.3.1. PORCENTAJE DE ADSORCIÓN EN EL TIEMPO.	71
6.3.2. PORCENTAJE DE ADSORCIÓN POR CANTIDAD DE BIOCHAR UTILIZADA.	72
6.3.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL BIOCHAR EN SOLUCIÓN SINTÉTICA.	73
6.3.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL BIOCHAR EN SOLUCIÓN CON RELAVE AURÍFERO.	76
6.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.	78
6.4.1 RENDIMIENTO DE BIOCHAR.	78
6.4.2 ADSORCIÓN DE CIANURO EN LA SOLUCIÓN SINTÉTICA.	79
6.4.3. ADSORCIÓN DE CIANURO EN LA SOLUCIÓN CON RELAVE.	82
7. CONCLUSIONES	84
8. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS	86
REFERENCIAS	87

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Poder calorífico de algunas biomásas utilizadas para la producción de biochar.....	36
Tabla 2. Clasificación taxonómica de <i>Gliricidia sepium</i>	41
Tabla 3. Resultados de análisis realizados al relave aurífero.....	54
Tabla 4. Operacionalización de las variables incluidas en la investigación.	55
Tabla 5. Factores, niveles y simbología utilizada en el diseño de experimentos...57	
Tabla 6. Análisis de varianza para la adsorción de cianuro en solución sintética .80	
Tabla 7. Análisis de varianza para la adsorción de cianuro en solución con relave	82
Tabla 8. Tiempo vs porcentajes de adsorción	108
Tabla 9. Datos del ensayo con solución cianurada sintética	109
Tabla 10. Datos del ensayo con solución cianurada del relave aurífero.....	110
Tabla 11. Constantes de linealización para los modelos de Freundlich y Langmuir para solución sintética (SS) y con relave (SR).....	110

Tabla 12. Ensayo para analizar la concentración de CN^- del relave utilizando titulación con AgNO_3	112
Tabla 13. Aleatorización de las corridas.....	113

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. A) Árbol <i>Gliricia Sepium</i> B) Flores C) Frutos.....	43
Figura 2. Esquema que ilustra la diferencia entre adsorbente, el adsorbato y el adsorbtivo.	43
Figura 3. Mapa de la región minera de Bolívar	47
Figura 4. Ubicación geográfica de la Mina Catanga.....	50
Figura 5. Preparación de la solución madre sintética.....	53
Figura 6. Trozos de <i>Gliricidia sepium</i>	59
Figura 7. Curva de calibración para medición de cianuro	62
Figura 8. Montaje para el análisis de cianuro.....	63
Figura 9. A) Agitación B) Filtración C) Refrigeración de las soluciones cianuradas	64
Figura 10. Rendimiento Vs Temperatura de biochar de distintos tipos de biomásas	67
Figura 11. Área superficial del biochar producido a partir de <i>Gliricidia sepium</i> y comparado con biocarbones producidos por otras biomásas.....	69

Figura 12. Espectro infrarrojo del biochar utilizado en los ensayos	70
Figura 13. Poder calorífico de distintos carbones	71
Figura 14. Porcentaje de adsorción en el tiempo	70
Figura 15. Porcentaje de adsorción por cantidad de biochar utilizada	73
Figura 16. Capacidad de adsorción y modelos teóricos en solución sintética para diferentes cantidades A) 0.5g B) 2g C) 5g D) combinación de las cantidades utilizadas. C_e : concentración de cianuro en el efluente, Q_e : cantidad de cianuro adsorbido por g de biochar	75
Figura 17. Capacidad de adsorción y modelos teóricos en solución con relave para A)0.5g B)2g C)5g D) Todas las cantidades utilizadas	77
Figura 18. Gráfico de medias del rendimiento de biochar	79
Figura 19. Gráfico de medias de: A) La concentración del efluente con solución sintética, B) La capacidad de adsorción con solución sintética y C) Porcentaje de Adsorción con solución sintética	80
Figura 20. Gráfico de medias de: A) La concentración del efluente con relave, B) La capacidad de adsorción con relave y C) Porcentaje de Adsorción con relave	83
Figura 21. Cambio de color de la solución	116

LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo 1. Evidencia fotográfica de la problemática social y ambiental en el Sur de Bolívar.....	99
Anexo 2. Certificación de análisis	104
Anexo 3. Tabla de datos de los ensayos realizados	108
Anexo 4. Aleatorización de las corridas	113
Anexo 5. Método titulométrico.....	114

RESUMEN

En este trabajo fue investigada la remoción de cianuro en relaves auríferos utilizando biochar producido a partir de tallos de *Gliricidia sepium*, para evaluar su potencial de adsorción. Los carbones fueron pirolizados a 200, 400 y 600°C (B200, B400, B600) y fue analizada el área superficial de cada uno. Fueron preparadas soluciones sintéticas (SS) y con relave aurífero (SR) a 40, 250 y 500 ppm. El B600 presentó la mayor área, 378.2 m²/g, por lo que fue elegido para realizar los ensayos. A 40 ppm y usando 5 g de biocarbón, el porcentaje de adsorción fue de 76.28 y de 50.78% para la SR y la SS respectivamente. Para concentraciones de 250 y 500 ppm los porcentajes de remoción fueron menores. La cantidad máxima de cianuro adsorbida fue de 3 mg/g de carbón para la SS empleando 0.5 g y 500 ppm como concentración inicial. La adsorción lograda puede deberse a una combinación de quimiosorción y fisiosorción. Un análisis de infrarrojo a B600 muestra la presencia de los grupos funcionales: carbonilo, alquilo, éster o éter y carboxilo; adicionalmente, fue analizado el poder calorífico de los carbones obteniendo resultados similares a los reportados en la literatura. En conclusión, para obtener un carbón con propiedades deseables, como adsorbente o combustible, es necesario que la temperatura pirolítica sea mayor que 400°C, aunque, sea requerida mayor cantidad de biomasa. Los biochars producidos pueden generar poco menos energía durante su combustión que el carbón bituminoso. El proceso de adsorción de cianuro, utilizando biochar de tallos de *Gliricidia sepium* como adsorbente, es eficiente a bajas concentraciones de cianuro.

ABSTRACT

In this work, was studied the removal of cyanide in gold tailings using biochar produced from stalks of *Gliricidia sepium*, in order to evaluate its adsorption potential. The chars were pyrolyzed at 200, 400 and 600°C (B200, B400 and B600) and the superficial area of each one was analyzed. Synthetic solutions (SS) and with gold tailing (SR) were prepared at 40, 250, 500 ppm. The B600 exhibited the highest area; 378.2 m²/g, therefore, it was chosen for the tests. At 40 ppm, and using 5 g of biochar, the adsorption percentage was 76.28 and 50.78% for SR and SS, respectively. For concentration of 250 and 500 ppm the removal percentages were lower. Maximum amount of cyanide adsorbed was 3 mg/g for SS using 0.5 g and 500 ppm as initial concentration. This adsorption may be occurs by a combination of chemisorptions and physisorption. An infrared analysis of B600 shows the presence of the following functional groups: carbonyl, alkyl, ether or ester and carboxyl. Moreover, the calorific power of the chars was analyzed, getting similar results to those reported in the literature. In conclusion, to obtain a char with desirable properties, as adsorbent or fuel, it is necessary a pyrolysis temperature higher than 400°C, even though more biomass is required. The produced biochars could generate slightly less energy during their combustion in comparison with bituminous coal. The process of cyanide adsorption, using biochar produced from stalkof *Gliricidia sepium* as adsorbent is effective for low concentrations of cyanide.

INTRODUCCIÓN

La cianuración es una técnica usada para lixiviar oro. Esto trae consigo la liberación de cianuro al ambiente, en el cual causa daños debido a que inhibe varias enzimas celulares, como la citocromo oxidasa, que es clave en la cadena respiratoria celular. En los animales superiores, el órgano que más se daña es el cerebro (Donato *et al.*, 2007), por lo que, la descarga de la industria aurífera es un tipo de efluente tóxico y peligroso.

Es trascendental para preservar la vida humana y animal alrededor de las minas auríferas, desarrollar procesos para remover el cianuro de sus relaves. Con éste objetivo se han utilizado muchos métodos, la mayoría de ellos involucran la oxidación química como la cloración alcalina, la oxidación con peróxido de hidrógeno catalizada con cobre, la ozonización, también se ha usado la adsorción sobre carbón activado impregnado con metales y la degradación biológica (Huertas *et al.*, 2010). Sin embargo, estos métodos son costosos o producen intermediarios altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno.

En este trabajo fue producido biochar, a partir de tallos de *Gliricidia sepium*, para evaluar su potencial de adsorción de cianuro en solución acuosa. Esta investigación fue realizada en el Laboratorio de Ecotoxicología del Grupo de Química Ambiental y Computacional y las muestras de relave fueron obtenidas de la mina de oro Catanga en el Sur de Bolívar. La presente investigación es aplicable al tratamiento de aguas residuales.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante los últimos cien años, el proceso de cianuración ha sido el método más importante en la extracción de oro. Este método, basado en el uso de una solución cianurada, no ha cambiado desde que fue patentado. Su aceptación se debe a la simplicidad y economía del procedimiento. Sin embargo, su utilización es peligrosa por la toxicidad del CN^- , la intoxicación por el mismo es el resultado de la anoxia celular y la hipoxia citotóxica, que es potencialmente mortal. A largo plazo, la ingestión de cianuro es responsable de varios efectos tóxicos, incluyendo el aumento de peso, la disfunción tiroidea y las alteraciones neuronales (Rocha *et al.*, 2010).

Los métodos para eliminar cianuro de aguas residuales son costosos y requieren de un equipo especial y de su mantenimiento (Huertas *et al.*, 2010). El método más común para el tratamiento de cianuro libre es la cloración alcalina, pero, produce intermediarios dañinos por ejemplo, cloruro de cianógeno, que junto al lodo residual, crean nuevos problemas ambientales (Adhoum y Monser, 2002). La eliminación de cianuro de aguas residuales por adsorción ha recibido mucha atención. El carbón activado es el adsorbente más utilizado y actúa como catalizador para la oxidación del cianuro (Behnamfard y Salarirad, 2009). A pesar de ello, el proceso de su obtención es costoso debido a las altas temperaturas que requiere. Una alternativa al carbón activado es el uso del biochar, que puede ser producido a una temperatura relativamente más baja y consume menos energía;

sin embargo, no se ha reportado, en la literatura revisada, como adsorbente de cianuro.

Por otro lado, el biochar es utilizado para capturar y almacenar carbono desde la atmósfera. Existe un desequilibrio entre la liberación de carbono y la absorción de éste, lo que conlleva a un aumento continuo de CO₂ en la atmósfera a una tasa del 4.1 Gt de C/año (Steinbeiss *et al.*, 2009). Desde el año 2000, el dióxido de carbono antropogénico ha aumentado más del 3% anualmente, poniendo los ecosistemas de la tierra en una trayectoria hacia un cambio climático rápido, peligroso e irreversible. Varios estudios han demostrado que para estabilizar la temperatura global media en la superficie, la acumulación de gases de efecto invernadero provenientes de fuentes antropogénicas debe mantenerse por debajo de un límite máximo. Si la humanidad sobrepasa dicho umbral, ninguna reducción de emisiones regresará el clima dentro de límites seguros (Woolf *et al.*, 2010). Debido a la urgencia por disminuir la cantidad de carbono que está en la atmósfera, es trascendental evaluar el uso del biochar para almacenarlo en forma estable fuera de la atmósfera por mucho tiempo.

2. JUSTIFICACIÓN

Las regulaciones ambientales de descarga de aguas residuales contaminadas con cianuro hacen necesario la utilización de procesos para su remoción o degradación (Adhoum y Monser, 2002); en consecuencia, es importante desarrollar una alternativa eficaz que proporcione una alta eficiencia de remoción de dichos contaminantes a bajo costo y que no produzcan residuos tóxicos como subproductos.

El biochar fue identificado como un 'super sorbent' para compuestos orgánicos neutros, capaz de adsorber eficazmente colorantes catiónicos y aniónicos (Qiu *et al.*, 2009). Tiene mayor capacidad de adsorción para químicos orgánicos hidrofóbicos, incluyendo los hidrocarburos aromáticos policíclicos y bifenilos policlorados, que la materia orgánica natural (Zheng *et al.*, 2010). Fue evaluado como precursor del carbón activado y fue hallada en él un área de superficie interna por lo menos 50 veces mayor que la del precursor y es muy microporoso (Azargohar y Dalai, 2008).

Asímismo, la tendencia actual de la concentración de CO₂ en la atmósfera requiere la reducción drástica de las emisiones antropogénicas de este contaminante, con el fin de, evitar un aumento de la temperatura y nivel del mar. La producción y deposición de biochar en el suelo está ganando el reconocimiento de ser una opción viable para almacenar carbono en forma estable por mucho tiempo, mientras se sigue demostrando sus beneficios para la fertilidad de los

suelos. La producción de biochar puede ser autosuficiente en la energía requerida (Matovic, 2011) y la versatilidad de las tecnologías para su obtención ofrece la posibilidad de transferirlas y usarlas equitativamente en países en desarrollo (Pratt y Moran, 2010).

La realización de este trabajo permitió ensayar una biomasa diferente a las usadas hasta el momento para la producción de biochar. La *Gliricidia sepium*, conocida comúnmente como matarratón, es un árbol nativo de América y abundante en la Costa Atlántica colombiana, el cual es utilizado en el establecimiento de cercas vivas y delimitación de áreas, sus tallos son periódicamente cortados produciendo abundante biomasa residual, que en ocasiones es empleada como leña o para alimentación de ganado.

3. OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. OBJETIVO GENERAL

Investigar la remoción de cianuro en relaves auríferos utilizando biochar, producido a partir de tallos de *Gliricidia sepium*, para evaluar su potencial de adsorción.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Observar la influencia de la temperatura en el rendimiento y área superficial del biochar obtenido por pirólisis lenta de tallos de *Gliricidia sepium*, para elegir el carbón con las propiedades adsorbentes más apropiadas.
- ❖ Determinar el área superficial y grupos funcionales del biochar, para estimar su capacidad de adsorción.
- ❖ Establecer la eficiencia de remoción del cianuro por el biochar obtenido, para evaluar su viabilidad como adsorbente en relaves auríferos.

3.3. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

En este trabajo fue producido biochar a escala de laboratorio, por pirólisis lenta de tallos de *Gliricidia sepium* y fue determinado que es capaz de adsorber cianuro en solución acuosa utilizando el método potenciométrico para realizar las mediciones. Los resultados obtenidos permiten proponerlo como una alternativa amigable con el ambiente, para el tratamiento de aguas residuales con contenidos de cianuro que estén fuera de los requerimientos legales de descarga, disminuyendo las consecuencias de su uso en la vida silvestre y de los seres humanos, teniendo como ventaja un aporte a la mitigación del calentamiento global.

4. MARCO DE REFERENCIA

4.1. ESTADO DEL ARTE

Los residuos ricos en cianuro se tratan con métodos físicos y químicos, en particular la oxidación por cloración alcalina, la oxidación con peróxido de hidrógeno, la oxidación por el ácido de Caro, la oxidación por SO₂/aire, la oxidación por ozono, la fotooxidación, la degradación biológica, procesos electroquímicos y adsorción sobre carbón activado (Yeddou *et al.*, 2011). Es posible eliminar cianuro de efluentes con estas tecnologías, pero, el consumo de reactivos es muy alto y hace que el tratamiento sea costoso, que sean producidos compuestos tóxicos como subproductos o que la tecnología de tratamiento no siempre puede ser utilizada con continuidad. Actualmente, están siendo estudiados nuevos métodos y adsorbentes que sean amigables con el ambiente y que no tengan estas desventajas:

La capacidad de adsorción de carbón activado producido a partir de lignito (CAL) e impregnado con hierro (CAFe) fue evaluada para remover cianuro libre en solución acuosa. Los parámetros tenidos en cuenta fueron: concentración inicial de cianuro, pH y tamaño de partícula del adsorbente. El proceso fue mejor descrito por el modelo de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción fue de 60.18 y 67.82 mg/g a un pH de 7 a 7.5 y 64.1 y 68.02 mg/g a valores de pH de 10-10.5, para CAL y CAFe respectivamente. El porcentaje de adsorción decrece con el aumento

de las concentraciones de cianuro. La capacidad de adsorción de los carbones es independiente del tamaño de partícula. La evaluación cinética indica que la adsorción de cianuro sobre los carbones activados siguió una reacción tipo de pseudo-segundo orden. Los resultados experimentales demostraron que los carbones activados candidatos viables para adsorber cianuro (Depci, 2012).

Valiūnienė *et al* (2012), estudiaron la eliminación de cianuro libre con electrodos de platino y titanio. Fue determinado que el material del ánodo influye en gran medida en el proceso. Los mejores resultados fueron obtenidos utilizando electrodos de Pt. Este tipo de ánodo permite reducir la concentración de CN^- de 0.1 M a 0.06 M durante la primera hora de la electrólisis con una densidad de corriente de 200 Am^{-2} y una eficiencia de corriente de hasta 80%. Para sustituir los costosos ánodos de Pt, estos fueron fabricados en Ti recubiertos de una monocapa Pt, con el uso de electrodos de Ti platinado las eficiencias de electrooxidación de cianuros disminuyeron a 60%, no obstante, es una alternativa atractiva para la degradación de cianuro.

En la Universidad de Tarbiat Modares ubicada en Irán, fue producido polvo de cáscara de pistacho verde e investigado como potencial adsorbente para la eliminación de cianuro libre en aguas residuales. Las cáscaras fueron secadas al sol durante tres días, luego molidas y tamizadas. Los parámetros tenidos en cuenta fueron: pH, dosis de adsorbente, concentración de cianuro y tiempo de contacto. El pH óptimo fue 10, con el cual más del 99% de eliminación se obtuvo con una dosis de adsorbente de 1,5 g/L, después de un tiempo de contacto de 60

minutos. La evaluación experimental reveló que el polvo de cáscara de pistacho es capaz de eliminar una alta concentración de iones cianuro, con una capacidad máxima de adsorción de 156.2 mg/g en un tiempo de contacto relativamente corto, que es mucho mayor que el valor máximo reportado en la literatura para la adsorción de iones de cianuro por otros adsorbentes (Moussavi y Khosravi, 2010).

En el caso del biochar, éste ha sido probado como adsorbente de diferentes tipos de contaminantes. Entre los trabajos referentes se encuentran:

Uchimiya et al (2010), usaron el estiércol de pollo como biomasa para producir biochar, esta biomasa se sometió a distintos grados de carbonización (biochar formado por pirólisis a 350°C y 700°C y activados con vapor) para la inmovilización de metales pesados (Cd^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}) tanto en agua como en suelo. En ambos casos, el pH fue incrementado por la adición de biochar alcalino, lo que mejoró la inmovilización de metales pesados. Los resultados sugieren que a mayor fracción carbonizada de biochar, la inmovilización de metales pesados por intercambio catiónico se vuelve cada vez más valiosa controlando otros factores como la coordinación de los electrones π (C=C) del carbono y la precipitación. La capacidad de adsorción del biochar está estrechamente relacionada con el tipo de metal, mostrando la siguiente tendencia de una mayor remoción de la solución: Ni^{II}<Cd^{II}<Cu^{II}<Pb^{II}. Esta tendencia se observó en todos los biochars, lo cual sugiere que el intercambio iónico se vuelve menos dominante en la inmovilización de metales pesados incrementando la porción de fracciones carbonizadas en el suelo.

Chen *et al* (2011), investigaron la capacidad de biochars producidos a partir de madera dura a 450°C y paja de maíz a 600°C para adsorber Cu (II) y Zn(II) en solución acuosa. El tiempo de retención para la madera fue de menos de 5 segundos y para la paja de maíz de 2 horas. Los experimentos de adsorción de metales fueron realizados mediante una técnica de equilibrio por lotes. A bajas concentraciones de metales hay baja competencia; sin embargo, con el aumento de las concentraciones de Cu(II) y de Zn(II) la capacidad de adsorción del Zn(II) por ambos biochars disminuyó en un 75-85% en presencia de Cu(II) a concentraciones mayores que 1 mM. Los resultados indicaron que el biochar producido de residuos agrícolas puede actuar como una superficie adsorbente eficaz, pero debe tenerse cuidado cuando se utilizan estos adsorbentes para el tratamiento de flujos de residuos mixtos.

4.2. ANTECEDENTES

Varios métodos para la eliminación de cianuro de aguas residuales han sido estudiados:

La degradación fotocatalítica con luz ultravioleta y TiO₂ en suspensión fue estudiada por Barakat *et al* (2004) para investigar la eliminación de cianuro libre y un complejo de cianuro con la eliminación simultánea de metales. Los procesos fotocatalíticos convierten el cianuro libre y el complejo en dióxido de carbono y nitrógeno. Los resultados mostraron que el 78% del cianuro libre fue retirado después de la iluminación durante 4 horas en presencia de 1 g de TiO₂ /L, a un pH de 11. El Cobre libre fue eliminado por completo en un tiempo más corto (3 h). La

coexistencia de Cu (II) y CN mejora la eficiencia de remoción de ambos compuestos.

La biodegradación de cianuro ha demostrado ser un proceso viable y sólido para la eliminación de cianuro en aguas residuales de procesos mineros. Gurbuz *et al* (2009), estudiaron la degradación de cianuro por *Scenedesmus obliquus*, en una solución preparada con composición típica de efluentes de fábricas de oro, como una alternativa a los procesos químicos existentes. La solución contenía oro molido y 77,9 mg de cianuro /L. El cianuro fue reducido a 6 mg/L en 77 h. Los cultivos de algas utilizan el cianuro como fuente de carbono y/o nitrógeno para su crecimiento. El crecimiento microbiano y la adsorción de metales de Zn, Fe y Cu fueron examinados durante la degradación del cianuro. La tasa de consumo de Zn (II) por *S. oblicuo* fue de 50% y 46% de Fe (III) al final del período de prueba.

La Universidad de Surrey en el sudeste de Inglaterra, evaluó la tasa de degradación del cianuro por cepas de *Trichoderma* spp, utilizando cianuro como única fuente de carbono y nitrógeno o en presencia de glucosa como co-sustrato, los resultados fueron comparados con cepas de *Fusarium* spp. La tasa de degradación de 2000 ppm CN⁻ se incrementó casi tres veces en presencia de glucosa. Los experimentos demostraron una alta tasa catabólica de cianuro por las cepas de *Trichoderma*, comparable con las cepas de *Fusarium*. La glucosa actúa como un co-metabolito, y en términos de tiempo, se encontró que incrementa la eficiencia de degradación del cianuro en casi tres veces (Ezzi y Lynch, 2005).

En el 2006, la oxidación del cianuro en solución alcalina usando ozono fue estudiada en una columna de burbujas a contracorriente. El ozono disuelto, perfiles de cianuro y de cianato se obtuvieron a lo largo de la columna, lo que demuestra que la reacción de cianuro/ozono puede tener lugar a lo largo de todo el reactor. La eficiencia de oxidación depende principalmente de la dosis de ozono, dando lugar a una eficiencia máxima de 93% cuando la dosis de ozono fue de 1,2 mol de O₃/mol de (Barriga *et al.*, 2006).

Yazici *et al* (2009) estudiaron la remoción de cianuro libre en soluciones acuosas por oxidación catalítica con aire usando como catalizador carbón activado y sulfato de cobre, la eliminación de cianuro fue muy limitada. También, investigaron la adsorción con carbón activado puro e impregnado con metales. Estudios anteriores habían demostrado que el carbón activado de subproductos agrícolas tiene una capacidad relativamente baja para la eliminación de cianuro. Sin embargo, la capacidad de adsorción de carbón activado ha demostrado ser significativamente mejorada a través de la impregnación con metales, en particular con plata. La técnica de impregnación con plata o níquel, optimiza las propiedades que posee el carbón activado puro proporcionando mayor capacidad de eliminación de cianuro. Los resultados indican que el carbón impregnado con plata tiene una capacidad de eliminación de cianuro de casi dos veces mayor que la CA-Ni y de cuatro veces más que el carbono activado puro (Adhoum y Monser, 2002). En general, la adsorción con carbón no es tan eficaz en la eliminación de metales y compuestos inorgánicos como lo es en la eliminación de compuestos orgánicos. Por esta razón, las técnicas de modificación e impregnación se utilizan

para aumentar la superficie de adsorción y la capacidad de extracción, además de proveerle selectividad al carbón (Monser y Greenway, 1996).

4.3. MARCO TEÓRICO

4.3.1. El biochar y su producción. El biochar es un producto poroso y rico en carbono, producido por pirólisis de gran variedad de biomásas, que dependiendo de su tipo, contiene grupos funcionales en su superficie como grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxilos, carbonilos y quinonas (Beesley y Marmiroli, 2011; Yao *et al.*, 2010; Uchimiya *et al.*, 2010). La producción de biochar por pirólisis es un proceso de carbonización en el cual el contenido de carbono aumenta con la temperatura, acompañado de una reducción simultánea de oxígeno e hidrógeno (Zheng *et al.*, 2010). La pirólisis puede ser de dos tipos: rápida y lenta, lo que hace referencia a la velocidad de transformación de la biomasa. La pirólisis rápida, con tiempos de residencia de la biomasa, a lo sumo, de unos pocos segundos, genera más bio-oil y menos biochar que la pirólisis lenta, en la que el tiempo de residencia de la biomasa va de horas a días. En general, el biochar es un producto que no está completamente carbonizado, porque su producción a menudo se desarrolla a temperaturas relativamente bajas (<500 °C) (Woolf *et al.*, 2010).

El biochar es producido tradicionalmente por la quema de madera en fosas o estructuras temporales, pero un equipo de pirólisis moderno reduce la contaminación del aire asociada a esta práctica. Los gases procedentes de la pirólisis pueden ser capturados para generar productos de valor agregado en lugar de ser emitidos a la atmósfera, por ejemplo el gas de síntesis y el bio-oil, que puede ser utilizado como sustituto del diesel después de un tratamiento adecuado (Woolf *et al.*, 2010). Una parte de la fracción no condensable puede ser quemada

para calentar la cámara de pirólisis, y el resto puede proporcionar calor o combustible a un generador eléctrico (Tenenbaum, 2009).

4.3.2. Degradación del biochar. La degradación del biochar puede producirse tanto abióticamente (por ejemplo, oxidación química, fotooxidación y solubilización) como bióticamente (incorporación microbiana o respiración oxidativa de carbono). Varios estudios han afirmado que los procesos abióticos juegan un papel importante en la transformación del biochar:

En la universidad de Florida la degradación del biochar fue estudiada, fue medida la liberación de CO₂ por más de un año a partir de incubaciones bióticas y abióticas en biochars de varios tipos de biomásas y con distintas condiciones de combustión. La liberación de carbono de incubaciones abióticas fue del 50-90% de las liberaciones en las incubaciones inoculadas con microbios, y en ambos casos disminuyeron al aumentar la temperatura de carbonización. Para la modelación, fueron usados 100 años y obtenido una pérdida de carbono del 3-37% y un periodo de vida media del carbono en el biochar entre un rango de 10² y 10⁷ años, que aumenta drásticamente con la temperatura de pirólisis de la biomasa (Zimmerman, 2010).

El biochar es usado en la actualidad no sólo, para retener carbono fuera de la atmósfera, sino también, para mejorar la calidad de los suelos y como adsorbente.

4.3.3. El biochar para retener carbono fuera de la atmósfera. Ha sido reportada una lista de siete opciones para mitigar el cambio climático: captura y almacenamiento de carbono, eficiencia energética, cambio a combustibles con bajo contenido de carbono, energía nuclear, energía renovable, incremento de sumideros biológicos y reducción de los gases de efecto invernadero. De estas opciones, solamente el incremento de los sumideros biológicos y la captura y almacenamiento de carbono remueve CO₂ de la atmósfera (Matovic, 2011). La producción de biochar, es una alternativa para capturar y almacenar CO₂ de la atmósfera, ha sido sugerida como una posible manera de reducir la concentración de CO₂ atmosférico (Woolf *et al.*, 2010; Vaccari *et al.*, 2011; Roberts *et al.*, 2010). El carbono capturado es convertido en una sustancia más estable y se estima que el tiempo de almacenamiento característico del carbono en el biochar va desde cientos a millares de años (Bruun *et al.*, 2011).

Si el 10% de la productividad primaria neta de biomasa en el mundo fuese convertida a biochar, con un 50% de rendimiento y tomando el 30% de la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de su obtención de los compuestos volátiles generados, podría ser secuestrado 4.8 Gt de C/año, que es aproximadamente el 20% más que el incremento actual anual de carbono atmosférico (Matovic, 2011); también, podría dar lugar a una reducción significativa en la atmósfera de los niveles de gases de efecto invernadero (Peng *et al.*, 2011), resultando ésta como una alternativa viable que disminuiría de forma significativa el contenido de carbono de la atmósfera en combinación con la disminución de las emisiones y aplicando las demás opciones disponibles y factibles.

4.3.4. El biochar para mejorar la calidad del suelo. El descubrimiento de pequeñas parcelas de tierra fértil en la Amazonía conocida como *terra preta*, enriquecida con carbón, al compararse con otros suelos de la región, inspiró la idea de que el biochar, podría añadirse a los suelos para aumentar su fertilidad (Kasozi *et al.*, 2010). El biochar es utilizado para optimizar la productividad del suelo al aumentar el pH, incrementar su capacidad de retención de humedad, atraer a hongos y microbios beneficiosos, mejorar el intercambio catiónico y ayudar al suelo a retener los nutrientes (Zheng *et al.*, 2010). La aplicación de biochar en el suelo aumenta su capacidad de intercambio catiónico hasta en un 40% y su pH hasta en una unidad (Hossain *et al.*, 2010). Karhu *et al.* (2011) demostraron que la adición de biochar a un suelo del sur de Finlandia aumentó su capacidad de retención de agua en un 11%. El biochar ayuda a retener el fósforo y el potasio en el suelo, optimizando la utilización de fertilizantes. Sin embargo, la fertilización con biochar inicialmente puede requerir nitrógeno de fuentes externas, ya que, la descomposición del carbono del biochar consume nitrógeno disponible en el suelo (Tenenbaum, 2009). La lixiviación de los nutrientes de suelos agrícolas reduce su fertilidad, acelera su acidificación, aumenta los costos de fertilizantes para los agricultores, reduce el rendimiento de los cultivos, y afecta de forma negativa la calidad de las aguas superficiales y subterráneas (Juo y Manu, 1996). Resultados de laboratorio mostraron que la adición de biochar a un suelo agrícola típico del medio oeste redujo sustancialmente la lixiviación de nutrientes (Laird *et al.*, 2010).

Sin embargo, Nag y colaboradores (2011) realizaron una investigación cuyos resultados experimentales demostraron que la enmienda del suelo con biochar reduce la biodegradación de atrazina y trifluralina. El biochar fue producido a partir de paja de trigo a 450°C y el raigrás anual fue utilizado como la especie del bioensayo. El control de maleza fue inadecuada incluso en cuatro veces la dosis

recomendada en la aplicación de los herbicidas, especialmente en el caso de la atrazina. Este trabajo demuestra claramente la disminución de la eficacia de los herbicidas en los suelos modificados con biochar. Esto implica que para obtener el nivel deseado en el control de malezas sería necesario agregar mayor cantidad de herbicidas a los suelos lo que podría conducir a un desarrollo más rápido de la resistencia de las malezas.

4.3.5. El biochar como adsorbente. Además, de mejorar los suelos y secuestrar carbono, los estudios indican que el biochar también puede ser utilizado como adsorbente químico de bajo costo, almacenando compuestos químicos, incluyendo algunos de los contaminantes ambientales más comunes. Ha sido reportado que tiene mayor capacidad de adsorción de químicos orgánicos hidrofóbicos, incluyendo los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PHAs) y bifenilos policlorados, que la materia orgánica natural (Zheng *et al.*, 2010). Yuan (2011), evaluó el efecto de biochars de pino, producidos a temperaturas de 100°C a 700°C, adicionados a suelos contaminados con PHAs. La adsorción de PHAs fue significativamente mayor en el suelo enmendado con biochar. Los mecanismos y la afinidad de adsorción dependen de la estructura, el contenido de biochar y la concentración de adsorbato. El biochar producido a una temperatura de pirólisis alta demostró una alta eficiencia en proveer afinidad de adsorción al suelo.

También, fue estudiada la adsorción de 1,2-dihidroxibenceno o catecol y de ácidos húmicos en biochars de roble, pino y pasto. El equilibrio de adsorción del catecol fue producido después de 14 días y descrito por un modelo de difusión cinética, mientras que los ácidos húmicos requirieron sólo un día y siguió una cinética pseudo- segundo orden. La capacidad de adsorción del catecol fue mayor al

aumentar la temperatura de combustión de la biomasa (Kasozi *et al.*, 2010). Ha sido demostrado que biochars hechos de varios tipos de biomazas tienen la capacidad de adsorber plaguicidas y otros contaminantes orgánicos (Chen y Chen, 2009), su capacidad de adsorción ha sido superior a la de la materia orgánica natural del suelo por un factor de 10 a 100 en algunos casos (Cornelissen *et al.*, 2005).

Además de adsorber compuestos orgánicos, el biochar también puede eliminar contaminantes metálicos del agua capturando iones de metales pesados, por ejemplo el biochar fue seis veces más eficaz en la adsorción del Pb que el carbón activado comercial (Cao *et al.*, 2009). Fue investigada la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas usando biochar, producido a partir de desperdicios de remolacha azucarera, en función del pH, el tiempo de contacto y la masa de biochar en un sistema por lotes. La capacidad de adsorción máxima para el Cr (VI) fue de 123 mg/g en un medio ácido y el equilibrio fue alcanzado a las 16 h (Dong *et al.*, 2011). Con biochar de la misma biomasa fueron llevados a cabo experimentos de adsorción para evaluar la capacidad de eliminación de fosfatos, la remolacha azucarera fue primero digerida anaeróbicamente y los resultados fueron comparados con otros adsorbentes. Este biochar mostró la mayor capacidad de extracción de fosfato con una tasa de eliminación de alrededor del 73%. Los resultados sugieren que este tipo de biochar es de alta calidad y puede ser utilizado para eliminar fosfatos de soluciones acuosas (Yao *et al.*, 2010).

4.3.6. Uso energético del biochar. El biochar también puede ser utilizado de acuerdo con su poder calorífico como combustible. Han sido estudiados diferentes tipos de biomásas para la producción de biochar con el fin de determinar su poder calorífico, entre ellas: semillas de colza (Ozçimen *et al.*, 2004; Karaosmanoglu *et al.*, 2000), semillas de albaricoque, cáscara de avellana y residuos de uva (Ozçimen *et al.*, 2010); tallos de Sauce, pino y miscanthus (Kwapinski *et al.*, 2010), paja de arroz (Xiao *et al.*, 2010), algas de la familia de *Tetraselmis chui* (Grierson *et al.*, 2011) y *Chlamydomonas reinhardtii* (Torri *et al.*, 2011). En la Tabla 1, es mostrado el poder calorífico de estas y algunas otras biomásas. Los biochars de sauce, pino y miscanthus tienen los valores más altos, comparados con combustibles fósiles como el carbón mineral (Mazumdar, 2000).

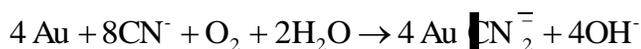
Tabla 1. Poder calorífico de algunas biomásas utilizadas para la producción de biochar.

Biomasa	PC(MJ/kg)
Semillas de Colza	25.30
Cáscara de avellana	29.08
Residuo de uva	26.73
miscanthus	31.00
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	23.00
Cáscara de arroz	23.00
Semillas de Albaricoque	30.76
Encina	19.29
Sauce	31.00

Pino	30.80
Eucalipto	21.08
Abeto	27.30
Carbon bituminoso volátil	35.58

Fuente: Ozçimen *et al.*, 2004; Ozçimen *et al.*, 2010; Karaosmanoglu *et al.*, 2000; Kwapinski *et al.*, 2010; Torri *et al.*, 2011; Mazumdar, 2000.

4.3.7. El cianuro y la minería del oro. El oro es un metal utilizado ampliamente en diversas industrias (por ejemplo, sistemas eléctricos, pilas de combustible, catalizadores, área biomédica, etc), debido a sus propiedades físicas y químicas (Bulgariu y Bulgariu, 2011). El oro es generalmente lixiviado empleando una solución acuosa de cianuro alcalino, fue patentado por MacArthur y colaboradores en 1888, el proceso es basado en el hecho de que el oro se disuelve en soluciones de cianuro aireados para producir el complejo de cianuro de oro. La estequiometría de esta reacción es conocida como la ecuación de Elsner (Jeffrey y Breuer, 2000):



Ecuación 1. Ecuación de Elsner.

Posteriormente, la solución de lixiviación que lo contiene se somete a cementación con polvo de zinc o adsorción con carbón activado para su enriquecimiento (Yang *et al.*, 2009). La cianuración de minerales oxidados es una tecnología generalizada utilizada a escala industrial para la recuperación de oro, cobre y plata (Gurbuz *et*

al., 2009). Grandes cantidades de cianuro son producidas para la extracción de minerales metálicos, el proceso fotográfico, la fabricación de fibras sintéticas, la producción de productos químicos orgánicos, la fabricación de acero, etc (Özel *et al.*, 2010; Arun *et al.*, 2005; Moussavi y Khosravi, 2010). Unas 80000 tm de CN/año son consumidas en la minería de oro en América del Norte (Dash *et al.*, 2009).

El término cianuro hace referencia a todos los compuestos que contienen el ion CN^- (Donato *et al.*, 2007), es encontrado en la naturaleza en una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, como cianuro de hidrógeno, sales inorgánicas simples (NaCN , KCN), complejos metálicos de cianuro, tiocianatos y cianuros orgánicos o nitrilos (Huertas *et al.*, 2010). La forma más común, es el cianuro de hidrógeno que es un líquido o gas incoloro con un ligero olor a almendras amargas (Dash *et al.*, 2009). Algunas formas de cianuro, como los glucósidos cianogénicos, pueden ser sintetizados por algunas plantas (Özel *et al.*, 2010).

4.3.8. Toxicidad del cianuro. El cianuro, en algunas formas, es un tóxico muy potente y de acción rápida (Özel *et al.*, 2010; Gurbuz *et al.*, 2009; Arun *et al.*, 2005). La toxicidad del cianuro está relacionada con su especificación fisicoquímica (Hilson y Monhemius., 2006) y depende de su forma particular. Así, mientras que el cianuro libre es un veneno metabólico muy peligroso, los complejos metálicos de cianuro varían en toxicidad en función de la facilidad con la que el cianuro sea liberado de ellos. La toxicidad del cianuro libre aumenta con

la disminución del pH; de hecho, el HCN es 2,3 veces más tóxico que la forma aniónica CN^- (Huertas *et al.*, 2010).

Los microorganismos absorben fácilmente los compuestos de cianuro y el envenenamiento puede ocurrir debido a la inhalación del polvo y la niebla, la ingestión, la absorción a través de membranas mucosas y a través del contacto directo con la piel.

El cianuro se une a las enzimas que contienen hierro, cobre y azufre y a las proteínas necesarias para el transporte de oxígeno a las células. La enzima más afectada es la citocromo oxidasa, que es esencial para utilizar el oxígeno en la función celular, la supresión de esta enzima lleva a la muerte celular (Donato *et al.*, 2007). El cuerpo rápidamente presenta síntomas de falta de oxígeno y asfixia. Muchas especies de aves migratorias pueden sufrir dolor en las mismas instalaciones de la mina, algunas mueren después de consumir agua contaminada con cianuro. Los síntomas de envenenamiento por cianuro incluyen latido irregular del corazón, convulsiones, dolores en el pecho y vómitos. Los signos de intoxicación aguda del ganado, incluyen temblores musculares, salivación, lagrimeo, defecación, micción y dificultad para respirar, por lo general, esto ocurre en 10 minutos, la muerte puede seguir rápidamente (Hilson y Monhemius, 2006).

La exposición prolongada de ácido cianhídrico en un rango de concentración de 0,005 a 0,01 mg/L tiene efectos adversos en los huevos de los peces jóvenes y adultos, como la reducción del crecimiento y del rendimiento en la natación, el

aumento del metabolismo, la inhibición de la reproducción debido a la alteración del metabolismo de los lípidos y el aumento de la frecuencia respiratoria.

El HCN entra en el torrente sanguíneo de los peces a través de las branquias y el intestino distribuyéndose rápidamente a otros tejidos del cuerpo. Los efectos tóxicos pueden atribuirse al hecho de que el cianuro interfiere con el metabolismo del oxígeno mediante el bloqueo de la citocromo oxidasa y de las vías enzimáticas en el hígado (Mak *et al.*, 2005). La exposición al cianuro en solución a través del consumo de las aguas superficiales es la vía principal de exposición para la mayoría de los animales afectados por el envenenamiento con cianuro, pero la exposición simultánea a través de la inhalación y la absorción por la piel también puede ocurrir (Gurbuz *et al.*, 2009).

4.3.9. Principales características de la *Gliricidia sepium*. El *Gliricidia Sepium* (jacq) es un árbol leguminoso nativo de Mesoamérica, pero, ahora está distribuido en zonas tropicales semiáridas y subhúmedas, sus múltiples usos incluyen: leña, postes, cercas vivas, abonos verdes, insecticida natural y forraje para los animales (Stewart *et al.*, 1998), su clasificación taxonómica es presentada en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación taxonómica de *Gliricidia sepium*

Nombre científico	<i>Gliricidia sepium</i> (jacquin)
Nombre común	Matarratón
Reino	Plantae
División	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Order	Fabales
Familia	Fabaceae
Género	<i>Gliricidia</i>
Especies	<i>G. sepium</i>

Fuente: Cobián, G. (2007). Evaluación de extractos de las hojas de *Gliricidia sepium* en la inhibición de *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. Cento de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada.

La planta alcanza los 15 m de alto, el tronco mide 40 cm de diámetro, es corto, torcido y de color gris Figura 1. A Las hojas miden 20 cm de largo por 12 cm de ancho, son alternas, compuestas, imparipinnadas, están dispuestas en forma de hélices, poseen entre los 8 y los 12 pares de folíolos, que son opuestos, su borde es entero, tienen forma ovoide, por su revés son de color blancuzco y terminan en punta; no presentan estípulas. Las flores son de color rosado y blanco, miden un cm de diámetro, son parecidas a una mariposa con sus alas extendidas, cada una

está compuesta por una quilla, un estandarte y dos pétalos y están dispuestas en inflorescencias en forma de racimos hacia la mitad de sus ramas Figura 1. B . El fruto es una vaina que mide 10 cm de largo por 2 cm de ancho, se abre por sí sola, aplanado, de color verde y contiene varias semillas separadas entre sí por tabiques. Las semillas son de color marrón, aplanadas, lisas y miden 1.5 cm de diámetro Figura 1. C (Mahecha *et al.* 2004).

Figura 1. A) Árbol *Gliricía Sepium* B) Flores C) Frutos

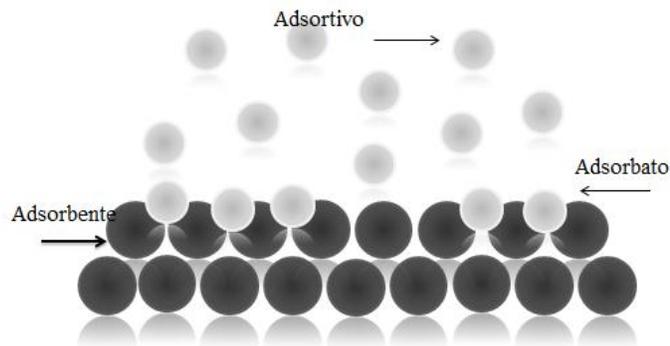


Fuente: Mahecha, G., Ovalle A., Camelo D., Rozo A., & Barrero D. (2004). Vegetación del territorio CAR. 450 especies de sus llanuras y montañas. Bogotá, Colombia. P: 87

4.3.10. Proceso de adsorción.

La adsorción es un proceso mediante el cual la materia de una fase es retenida y mantenida en la superficie de otra, que por lo general es sólida. La fase que adsorbe es llamada adsorbente, el material de la fase que es adsorbida, adsorbato y el que es potencialmente adsorbido, adsortivo, como es mostrado en Figura 2 (Myers, 2004).

Figura 2. Esquema que ilustra la diferencia entre adsorbente, el adsorbato y el adsortivo.



Fuente: Myers, A. (2004). Thermodynamics of Adsorption. Pertenece a la publicación: Chemical Thermodynamics for Industry. Ed. T.M. Letcher.

4.3.11. Tipos de adsorción. Existen principalmente dos tipos de adsorción según la atracción entre el soluto y el adsorbente: física y química.

❖ **Adsorción física o fisiosorción:** Tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino, está libre de trasladarse dentro de la interfase, en general, ocurre a temperaturas bajas. La adsorción en carbón activado de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua es de esta naturaleza.

❖ **Adsorción química o quimiosorción:** Sucede cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma

unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las formas mencionadas anteriormente, siendo difícil distinguir las (Ramos *et al.*, 2002).

❖ **4.3.12. Modelos teóricos de capacidad adsorción.** Cuando el adsorbente está en contacto con la molécula específica adsorbida es alcanzado, luego de un tiempo, un estado de equilibrio entre la solución y el material adsorbente. Este estado es caracterizado por una concentración residual de adsorbato, llamada C_e , y por la cantidad del mismo fijado sobre el material en el equilibrio, Q_e .

Los modelos de capacidad de adsorción consisten en representar, por modelos matemáticos, el estado de equilibrio que determina las concentraciones de soluto en solución y sobre el material adsorbente. Los modelos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada; es decir, la modelación consiste en buscar una relación teórica entre estos dos valores: C_e y Q_e (Díaz *et al.*, 2007).

❖ **Modelo de Freundlich.** El modelo de Freundlich es el más usado y posee dos constantes (K y n). Se expresa como:

$$Q_e = K(C_e)^{1/n}$$

Ecuación 2. Modelo de Freundlich

Donde **K** es la constante de adsorción y **n** una constante cuyo valor varía entre 0 y 1, su forma lineal es:

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln}K + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e$$

Ecuación 3. Linealización del modelo de Freundlich

El modelo es fundamentado en las hipótesis de que sólo interviene la fisiosorción y que no hay asociación de moléculas después de su adsorción. Presenta una limitación importante, pues no admite fenómenos de saturación; la capacidad Q_e es incrementada hasta el infinito con el aumento de C_e . Este modelo está limitado a la representación de la adsorción de un compuesto único en una fase inerte. No permite representar el caso de adsorción competitiva cuando la molécula específica está en presencia de otras sustancias que entran en competición durante la adsorción (Basso *et al.*, 2009).

❖ **Modelo de Langmuir:** Es el modelo más importante de adsorción en monocapa. Asume que existe un número fijo de sitios de adsorción, en cada sitio sólo puede haber una molécula de adsorbato, que todos los sitios son equivalentes y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Está representada por la ecuación.

$$Q_e = \frac{Q_{\text{Max}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Ecuación 4. Modelo de Langmuir

Donde:

Q_{Max} : Es la capacidad máxima de adsorción del adsorbato en las condiciones experimentales (mg/g). Representa el número total de sitios de adsorción en el adsorbente.

K_L : Es la constante de Langmuir relacionada con la fuerza de la unión entre el contaminante y el adsorbente (L/g).

C_e : Es la concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio (mg/L)

Q_e : Es la concentración del metal en la biomasa cuando se alcanzó el equilibrio (mg/L). Representa el número de sitios de adsorción ocupados por el adsorbato a la concentración C_e .

La forma lineal de la función de Langmuir es la Ecuación 5:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e Q_{Max}} + \frac{K_L}{Q_{Max}}$$

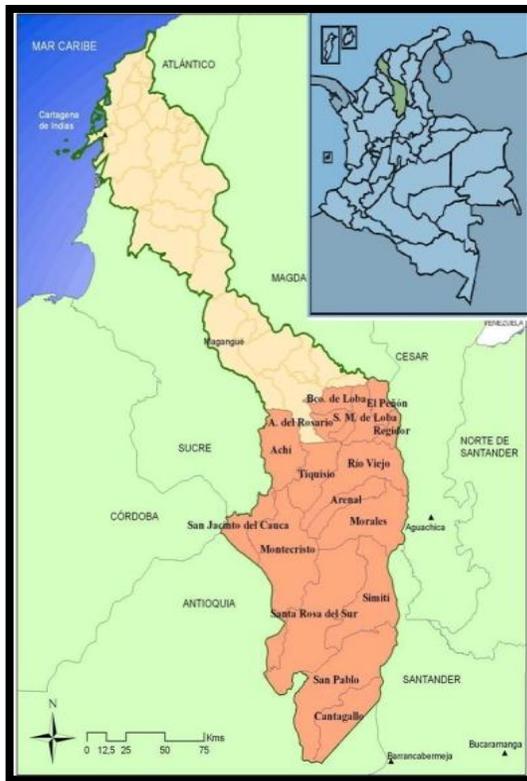
Ecuación 5. Linealización del modelo de Langmuir

La representación gráfica de $1/Q_e$ vs $1/C_e$, resulta una línea recta que permite obtener el valor de Q_{Max} como la inversa de la pendiente y el de K_L de la ordenada al origen. Cuanto mayor es K_L , mayor es la afinidad del adsorbente por el adsorbato (Muñoz, 2007).

4.3.11. El Sur de Bolívar y la minería.

El sur de Bolívar cuenta con un gran potencial aurífero, que lo sitúa como el segundo productor de oro del país. Está conformado por un área de 16.000 Km² e incluye los municipios de Norosí, Arenal, Río Viejo, San Martín, Barranco de Loba, Achí, San Pablo, Santa Rosa del Sur, Morales, Tiquisio y Montecristo como es mostrado en la Figura 3.

Figura 3. Mapa de la región minera de Bolívar



Fuente: Notiagen(2011). Colombia. En marcha la Segunda Caravana Internacional por la Vida y Contra el Despojo en el Sur de Bolívar. Consultado el 29 de julio de 2012. Disponible en <http://notiagen.wordpress.com/2011/08/06/colombia-en-marcha-la-segunda-caravana-internacional-por-la-vida-y-contra-el-despojo-en-el-sur-de-bolivar/>

En la zona existe una gran problemática social y ambiental, debido a las precarias condiciones tecnológicas e inadecuada implementación de técnicas utilizadas en la actividad minera, a la cercanía de las minas a los ríos Magdalena y Cauca, a varias ciénagas y quebradas (que son despensas pesqueras de la región y de gran parte de la Costa Atlántica Colombiana), al bajo sentido de pertenencia y conciencia ambiental por parte de los mineros, a la falta de organización de los productores y de control estatal que empeora la situación de orden público en la región, en el (Anexo 1) es mostrado la evidencia fotográfica de la problemática social y ambiental en el Sur de Bolívar. La utilización de tecnologías no apropiadas ha llevado a un estado de insostenibilidad, el cual afecta negativamente los ecosistemas locales y produce serias intervenciones en sectores alejados. Estudios e investigaciones realizados por la Universidad de Cartagena, Corpoica, la Gobernación de Bolívar y la Corporación Autónoma Regional del sur de Bolívar revelan que la intervención y destrucción de los recursos naturales en la zona se evidencia en la baja superficie boscosa de la Serranía de San Lucas, en la mala calidad ambiental de las cuencas de los ríos Cimitarra, Tiguí, Santo Domingo, Caribona y El Boque y de las quebradas: La Fría, La Honda, Arenal, Norosí y La Ventura. Además, afirman que la reversibilidad de los impactos negativos es a largo plazo y con tendencia creciente, y su probabilidad de recuperación sólo es posible con el acompañamiento de acciones e intervenciones precisas y acordes con los efectos que están siendo producidos (UPME, 2006).

A pesar que, el beneficio de oro y plata en el Sur de Bolívar genera ingresos significativos en la región y el país, la minería artesanal no está siendo

reglamentada por ninguna entidad en Colombia, en consecuencia, diariamente los vertimientos de esta actividad son arrojados a los cuerpos de agua sin ningún tipo de tratamiento, afectando la salud de los mineros y sus familias y convirtiéndose en un problema de salud pública, debido a varios factores, entre ellos, el uso incorrecto y excesivo de cianuro y mercurio utilizado en la recuperación de dichos metales. Las aguas residuales de los procesos de minería aurífera contienen sólidos en suspensión, sulfuros, sales disueltas, mercurio, otros metales pesados y cianuro. Estos contaminantes, no sólo son encontrados en las zonas mineras, sino que también, han sido arrastrados a otras regiones a través de diferentes ríos y quebradas como ocurre con La Mojana y el Canal del Dique.

4.3.12. Mina Catanga. La mina Catanga está ubicada al norte del país, y al suroriente del departamento de Bolívar a los 8° 56' 18.2" de latitud norte y 74° 02' 29.2" de longitud oeste, en el municipio de San Martín de Loba, como es mostrado en la Figura 4. Según el sitio oficial de San Martín de Loba en Bolívar, (2012), la temperatura promedio de la zona es de 32°C y su altura es de 40m sobre el nivel del mar. La economía de la zona se basa principalmente en la minería, la pesca y la agricultura.

Figura 4. Ubicación geográfica de la Mina Catanga



Fuente: Google eart

4.3.13. Marco legal.

❖ **Código de minas.** En el 2001 Colombia aprobó la Ley 685, más conocida como el código de minas. Para su elaboración, el estado estuvo asesorado directamente por una firma de abogados que en ese momento representaban a la mitad de las compañías inscritas en el registro minero nacional (CENSAT, 2010) y por empresas mineras canadienses con grandes intereses en el territorio como lo demuestra el hecho de que actualmente el 43,41% de las empresas mineras en Colombia sean de esta procedencia (CENSAT, 2011). Esta norma abrió el camino para la intensificación de las actividades de exploración y explotación minera ya que declaró la minería como una -actividad de utilidad pública y de interés social en todas sus ramoas y fases (Congreso de Colombia, 2001), lo que permite la

expropiación unilateral de bienes en los que se sospeche que hay minerales independientemente de quién ocupe esos lugares. Por otro lado, por recomendación del Banco Mundial, el Código Minero eliminó el papel del Estado en la intervención directa, es decir, suprimió la posibilidad que existía hasta ese momento de que el estado participara en la explotación de estos recursos, dejándole tan sólo un papel de regulador y fiscalizador (Valencia, 2010). Así, se eliminó la posibilidad de obtener los ingresos netos de la extracción de recursos naturales y sus beneficios económicos se reducen casi totalmente a los ingresos obtenidos de las regalías y el canon superficiario que las empresas deberían pagar durante la fases de explotación y exploración respectivamente. Con respecto a las licencias ambientales, hasta el 2001, fueron un requisito para todas las etapas de la actividad minera, pero el nuevo código señaló que esta autorización ambiental sólo era necesaria para desarrollar -actividades de explotación- , lo que impide que antes de la exploración se rechace una actividad minera por los posibles daños ambientales que pueda generar (Colombia, 2011).

❖ **Resolución 1074 de 1997.** La resolución número 1074 del 28 de octubre de 1997 por la cual son establecidos estándares ambientales en materia de vertimientos resuelve que todo vertimiento de residuos líquidos a la red de alcantarillado público y/o a un cuerpo de agua deberá cumplir con los estándares establecidos, para el parámetro de cianuro expresado como CN en mg/L un valor máximo de 1.0 (DAMA, 1997).

5. METODOLOGÍA

5.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN.

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en este proyecto, fue llevada a cabo una investigación cuantitativa de tipo experimental, puesto que se manipuló la concentración inicial de cianuro y la masa de biochar, para medir el efecto de estas variables sobre el porcentaje de adsorción del adsorbato y la cantidad de cianuro adsorbido.

5.2. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.

5.2.1. Fuentes de Información Primaria. Las fuentes primarias de este proyecto son los datos obtenidos por las pruebas experimentales realizadas en el Grupo de Química Ambiental y Computacional de la Universidad de Cartagena (GQAC), partiendo de la producción de biochar, preparación de las muestras contaminadas (solución sintética) y ensayos de adsorción; solución contaminada traída de una mina del sur de Bolívar y los resultados de los análisis realizados a los carbones en los laboratorios de Catálisis de la Universidad de Antioquia, servicios ambientales de la Universidad de Cartagena y Argos.

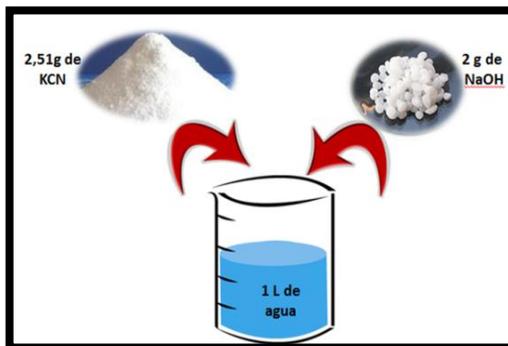
5.2.2. Fuentes de Información secundarias. Las fuentes secundarias usadas en el presente trabajo, consistieron en artículos científicos y textos académicos recopilados de diferentes bases de datos como ScienceDirect, ACS Publications, PubChem, tesis de maestría y doctorado y libros en la Web. El estudio de las mismas fue útil en el desarrollo de toda la investigación y para establecer la metodología utilizada en la consecución de los objetivos propuestos.

5.3 MUESTRAS

Las muestras utilizadas para llevar a cabo los ensayos se describen a continuación:

5.3.1. Soluciones sintéticas de cianuro. Fueron utilizadas soluciones sintéticas de cianuro preparadas en el laboratorio a partir de cianuro de potasio (KCN). Para preparar una solución madre de 1000 ppm fueron pesados 2,51g de KCN y 2 g de NaOH y adicionados a 1 L de agua destilada, la solución fue agitada hasta que la solución estuvo completamente homogénea. A partir de esta solución fueron preparadas disoluciones a 40, 250 y 500 ppm.

Figura 5. Preparación de la solución madre sintética.



Fuente: Elaborada en la presente investigación

5.3.2. Relave aurífero. Esta solución fue obtenida en la piscina de cianuración de la mina Catanga ubicada en el sur del departamento de Bolívar. Fueron tomados 5 L de agua contaminada, los cuales fueron refrigerados y transportados hasta el laboratorio de servicios ambientales de la universidad de Cartagena, luego de los análisis correspondientes (observar resultados en la Tabla 3), fueron preparadas disoluciones de 40, 250 y 500 ppm a partir de la misma. El método de titulometría, utilizado para la medición de la concentración de cianuro, aparece descrito en el Anexo 5 y el certificado de dichos resultados en (ANEXO 2).

Tabla 3. Resultados de análisis realizados al relave aurífero

Metales Analizados	Concentración (mg/L)	Equipo utilizado/ método
Zn	2.91	Espectrómetro de adsorción atómica con horno de grafito (Thermo Scientific ice 3000 Series)
Cu	1.59	
Fe	0.25	
Cd	0.10	
Hg	12.04	
Concentración de cianuro	779.29	Titulometría con AgNO ₃
pH de la solución	11.55	pH-metro Basic 20-Crison

Fuente: Laboratorio de ciencias ambientales de la Universidad de Cartagena

5.4. VARIABLES.

5.4.1. Operacionalización de las variables. Las variables que formaron parte en esta investigación aparecen relacionadas en la Tabla 4.

Tabla 4 Operacionalización de las variables incluidas en la investigación.

Tipo de Variables	Variable	Definición	Unidades
	Concentración de cianuro	Es la cantidad de cianuro presente en el agua.	ppm
Dependientes	Masa de biochar	Es la medida de la cantidad de biochar adicionada a las soluciones.	g
	pH	Es el nivel de acidez o alcalinidad de la solución.	Unidad de pH
Intervinientes	Velocidad de agitación	Es la velocidad con que rota el agitador magnético durante la prueba.	rpm

Tiempo	Es la magnitud física que mide la duración de un suceso, sujeto a cambio.	h
--------	---	---

Temperatura.	Es la medida de la energía térmica de una sustancia.	°C
--------------	--	----

Independientes

Volumen de la muestra.	Es la cantidad de espacio ocupado por la muestra.	mL
------------------------	---	----

Fuente: Elaborada en la presente investigación

5.5. DISEÑO EXPERIMENTAL.

Fue realizado un diseño factorial N^k , considerando 2 factores (k) de tres niveles cada uno, como es mostrado en la Tabla 5, todos los experimentos fueron desarrollados por duplicado, con el objetivo de verificar la reproducibilidad de los mismos, para un total de 18 ensayos. Las variables tomadas como constantes fueron: velocidad de agitación (100 rpm), tiempo del ensayo (4 h), pH (12), temperatura (24 °C) y tamaño de partícula del biochar (< 0.25 mm). La variable respuesta fue la cantidad de cianuro adsorbido en ppm. Las distintas corridas llevadas a cabo para evaluar el potencial del biochar en la adsorción de cianuro en soluciones acuosas son presentadas en el (Anexo 3) Tabla 13.

Tabla 5. Factores, niveles y simbología utilizada en el diseño de experimentos.

Nombre del Factor	Niveles	Simbología
Concentración inicial de cianuro (ppm)	Bajo	40
	Medio	250
	Alto	500
Masa de biochar adicionado (g)	Bajo	0.5
	Medio	2
	Alto	5

Fuente: Elaborada en la presente investigación

Según, la literatura, estos factores desempeñan un papel predominante en el proceso de adsorción. En lo referente a la concentración inicial de cianuro, los niveles estudiados fueron tomados teniendo en cuenta su frecuencia en la mayoría de los casos reportados.

5.6. PROCEDIMIENTO

La metodología utilizada en este proyecto fue desarrollada en varias etapas descritas a continuación:

5.6.1. Preparación del biochar.

En la preparación de biochar fueron utilizados tallos secos de *Gliricidia sepium*, cortados hasta obtener fragmentos rectangulares con un volumen aproximado de 10 cm³ y una masa de 8 g; fueron pesados 1000 g de estos trozos e introducidos en un horno a 104°C durante 24 h, posteriormente fue medida su masa y el porcentaje de humedad fue calculado con la Ecuación 6 siendo 7.99%. A continuación, fueron colocados, para ser pirolizados, en una mufla de operación batch, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, sin utilizar gas de arrastre, de esta forma fueron producidos biochars a 200, 400 y 600°C. Una vez alcanzada la temperatura deseada los carbones permanecieron en el equipo pirolítico por 6 horas, al cabo de este tiempo fue apagado, el producto fue sacado el día siguiente; luego, fue triturado, molido y tamizado hasta obtener un polvo con tamaño < 0.250 mm; después, fueron pesados en una balanza de precisión Ohaus Serie Pioneer para calcular su porcentaje de rendimiento. Las muestras fueron almacenadas en frascos limpios, secos y bien sellados hasta su uso. El porcentaje de rendimiento fue calculado mediante la Ecuación 7.

$$H = \frac{\text{peso original} - \text{peso al horno}}{\text{peso al horno}} \times 100\%$$

Ecuación 6. Cálculo de humedad de la madera

$$R_B = \frac{\text{g de biochar obtenido}}{\text{g de biomasa usada}} \times 100\%$$

Ecuación 7. Rendimiento del biochar

Figura 6. Trozos de *Gliricidia sepium*



Fuente: Elaborada en la presente investigación

5.6.2. Caracterización del biochar. El área superficial a las tres muestras de biochar fue medida usando el método BET de un punto en el laboratorio de Catálisis de la Universidad de Antioquia, el análisis de espectroscopia infrarroja para la detección de los grupos funcionales que constituyen la estructura química del biochar fue realizado en el laboratorio de Tecnoquímicas S.A en la ciudad de Cali, el análisis de poder calorífico fue realizado en el laboratorio de Cementos Argos en Cartagena, en el (Anexo 2) aparecen la certificaciones de estos análisis.

5.6.3. Determinación de eficiencia de adsorción del biochar. Para lograr este objetivo fue realizado el siguiente procedimiento:

Selección del método. Según, reporta el “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water” existen tres métodos normalizados para la medición del cianuro: el método titulométrico, aplicable para concentraciones de cianuro mayores a 1 mg/L; el método colorimétrico, para concentraciones de cianuro mayores a 1 µg/L y el método del electrodo ión-selectivo de cianuro, para determinación de cianuro en aguas y efluentes industriales con concentraciones mayores a 0.005 mg/L. Dada la disponibilidad de un electrodo ión-selectivo de cianuro, su practicidad y fácil manejo fue seleccionado este método para el análisis de las muestras (DINAMA, 1996).

❖ **Aplicaciones del electrodo ión-selectivo de cianuro.** Puede ser usado como un electrodo selectivo de detección de iones de cianuro: para mediciones directas de la concentración o actividad de iones de cianuro en varias soluciones o suspensiones cuando se usa una curva de calibración; para medidas continuas de los cambios de concentración de los iones de cianuro; como un elemento de chequeo de varios equipos batch; como un indicador muy preciso del punto final de la titulación durante las titulaciones de cianuro (Pavas y Giraldo, 2005).

5.4. IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO

Para la adecuada utilización del método potenciométrico en el análisis de las muestras fue llevado a cabo el siguiente procedimiento:

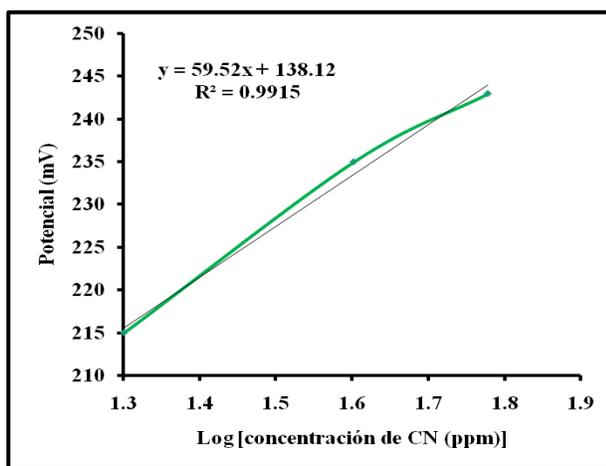
5.4.1. Construcción de la gráfica de calibración. Para la aplicación del electrodo ión-selectivo de cianuro primero fue construída una curva de calibración, usando soluciones estándar de cianuro de potasio de concentraciones de 20 a 60 ppm.

Para la preparación de las muestras de 20, 40 y 60 ppm fue tomado 1, 2, y 3 ml, respectivamente, de la solución madre y llevada, con agua destilada, hasta 50 ml en un balón aforado, todas las soluciones fueron ajustadas a $\text{pH} \geq 12$, con NaOH para evitar la producción de cianuro de hidrógeno, gas venenoso y altamente volátil. Para la medición de las concentraciones de 250 y 500 ppm fueron preparados estándares de forma similar.

El conjunto de soluciones estándar preparado, fue medido utilizando un analizador de iones Orión EA 940 y un electrodo ión-selectivo de cianuro Orión 9606 con su solución de relleno Orión 900062 y un electrodo referencia. Cada solución fue agitada suavemente con un agitador magnético y los electrodos fueron sumergidos en la muestra, fue colocado el analizador en el modo de medida mV y fueron registrados los datos de cada una de las soluciones estándar. Fue observado que la pendiente estuviese en el rango admisible (59 ± 2). Fue graficado el logaritmo decimal de la concentración de cianuro en función del potencial registrado en mV, como es mostrado en la Figura 7 (Nava et al., 2007),

el equipo muestra la pendiente después de cada calibración, por lo que no es necesario tomar los datos de la gráfica.

Figura 7. Curva de calibración para medición de cianuro



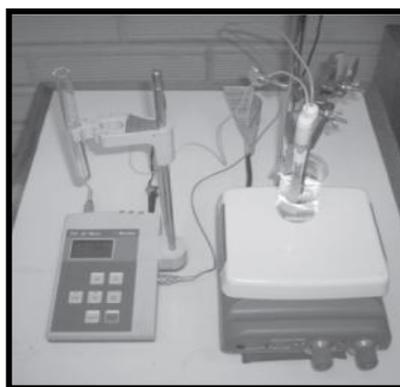
Fuente: Elaborada en la presente investigación

5.4.2. Normalización del método. Fue realizada la curva estándar de acuerdo con las indicaciones descritas en el manual del electrodo ión-selectivo de cianuro (Medina, 2004). Fueron determinados los tiempos de estabilización de la lectura y normalizados los procedimientos para asegurar que ésta fuese confiable y reproducible, de la siguiente forma:

- Fueron tomados 50 ml de volumen para la lectura y vertidos en un beaker de 80 ml.
- Fue agitado con agitador magnético durante cinco minutos a 100 rpm.

- Los electrodos, sujetos previamente, fueron introducidos en el seno del líquido sin que se tocasen las paredes o el fondo del recipiente y fue iniciado la contabilización del tiempo.
- Al cabo de cinco minutos, fue tomada la lectura en mg/L. Todas las medidas fueron tomadas por duplicado para evitar posibles errores.

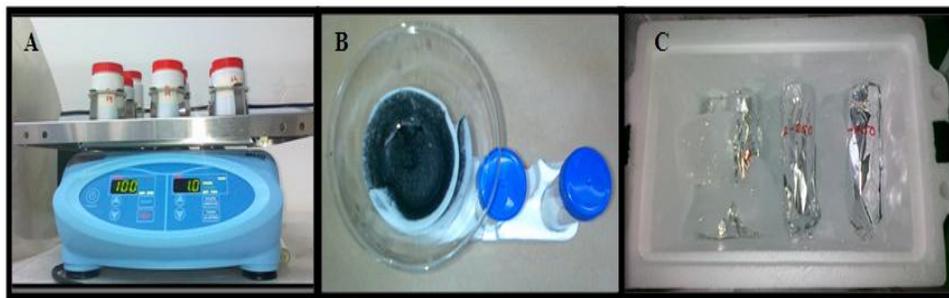
Figura 8. Montaje para el análisis de cianuro



Fuente: Elaborada en la presente investigación

5.4.3. Medida de las soluciones sintéticas de cianuro. Fueron tomados volúmenes de 100 mL de soluciones a 40, 250 y 500 ppm, a estas les fue adicionado en forma combinada el biochar elegido en cantidades de 0.5, 2 y 5 g. Las muestras fueron agitadas durante 4 horas a 100 rpm en un agitador orbital Thermo scientific modelo MaxQ2000. Posteriormente fueron filtradas, refrigeradas y analizadas con un electrodo ion-selectivo de cianuro, este procedimiento es mostrado en la Figura 9.

Figura 9. A) Agitación B) Filtración C) Refrigeración de las soluciones cianuradas



Fuente: Fuente: Elaborada en la presente investigación

5.4.4. Medida de las soluciones contaminadas con relave aurífero. Las muestras de las soluciones contaminadas con relave aurífero fueron obtenidas por dilución de la solución traída de la mina. Puesto que, algunos metales como el Zn, Cd y Hg pueden interferir en el análisis de la muestra, le fue adicionado un (1) mL de EDTA a pH=3.91 a cada una de ellas para acomplejar estos metales. También, fue analizado la presencia de ciertos iones (S_2 , Cl^- , F^- y Br^-) que pueden crear inconvenientes en la medición potenciométrica, los resultados, que pueden observarse el (Anexo 2), Certificado 3, muestran que están presentes en límites permisibles. Fueron tomados volúmenes de 100 mL de soluciones a 40, 250 y 500 ppm, a estas les fue agregado en forma combinada el biochar elegido en cantidades de 0.5, 2 y 5 g. Las muestras fueron agitadas durante 4 horas a 100 rpm. Posteriormente fueron filtradas, refrigeradas y analizadas con un electrodo ion-selectivo de cianuro.

Para establecer la cantidad de cianuro adsorbido, fue utilizada la Ecuación 8.

$$Q_e = \frac{[C_0 - C_e] V}{W}$$

Ecuación 8. Función de la cantidad de cianuro adsorbido.

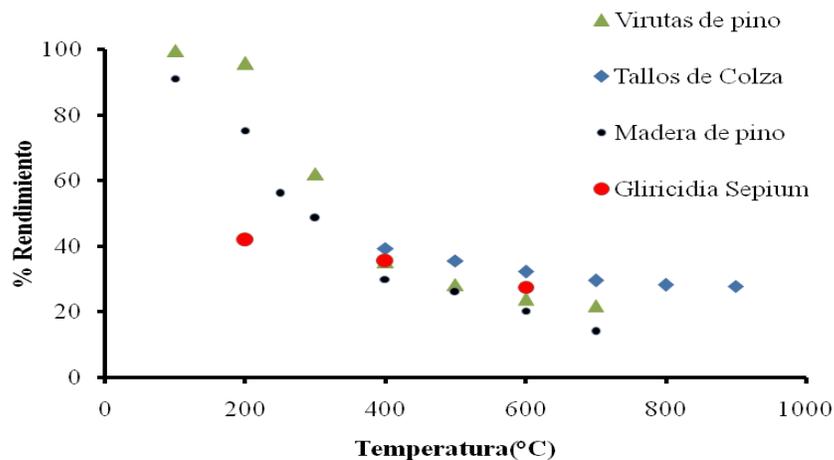
5.4.5. Análisis estadístico de los datos. Los datos obtenidos fueron analizados los datos promedio del software estadístico Graph Pad Prism. Con los resultados obtenidos fue realizado el análisis estadístico utilizando los datos promedio del software estadístico Graph Pad Prism, para observar las diferencias significativas entre los factores. Cuando el valor P es menor de 0.05 hay diferencias estadísticas significativas entre las medias de los valores de cada tratamiento, es decir que los resultados demuestran que la variable o factor estudiado influyen en el resultado.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. PREPARACIÓN DEL BIOCHAR.

En ésta etapa fue producido el biochar que posteriormente fue utilizado para la adsorción, los resultados son mostrados en la Figura 10, en la cual son comparados con otros tipos de biomásas: virutas de pino, madera de pino y tallos de colza. El rendimiento del biochar disminuyó al aumentar la temperatura de pirólisis, pasando del 41.88 % a 200 °C, 27.56% a 400 °C y 17.75% a 600°C. Los resultados obtenidos son coherentes con los reportados en la literatura (Keiluweit *et al.*, 2010; chen *et al.*, 2011; Karaosmanoglu *et al.*, 2000;). Este comportamiento ocurre debido a que la madera está compuesta principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa (Hans y Anders, 1995), que sufren un proceso de descomposición térmica a distintas temperaturas, por ejemplo, en el intervalo de 250 a 350 °C es completada la de la hemicelulosa y la mayor parte de la celulosa (Zanzi *et al.*, 1996).

Figura 10. Rendimiento Vs Temperatura de biochar de distintos tipos de biomásas



Fuente: Keiluweit et al., 2010; chen *et al.*, 2011; Karaosmanoglu *et al.*, 2000.

6.2. CARACTERIZACIÓN DEL BIOCHAR.

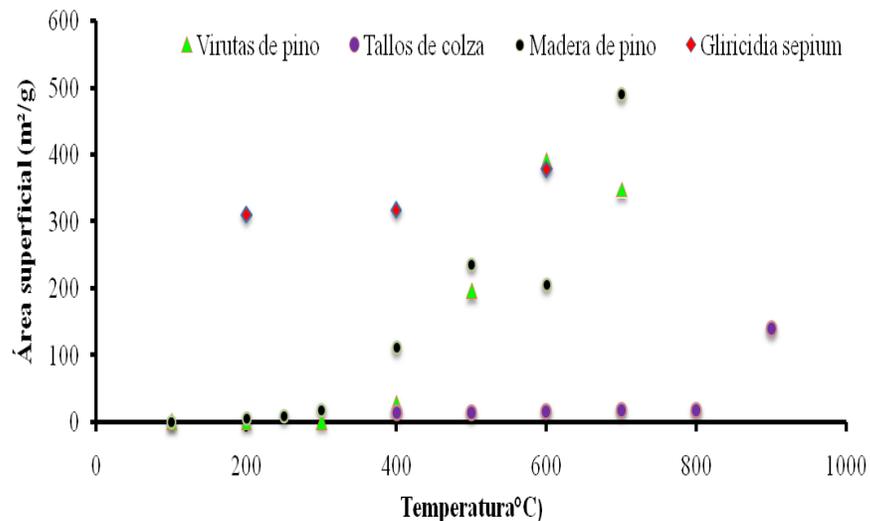
El biochar fue caracterizado mediante los análisis de: área superficial BET, infrarrojo cercano NIR y poder calorífico. El área superficial a las tres muestras de biochar fue medida usando el método BET de un punto en el laboratorio de Catálisis de la Universidad de Antioquia, el análisis de espectroscopia infrarroja para la detección de los grupos funcionales que constituyen la estructura química del biochar fue realizado en el laboratorio de Tecnoquimicas S.A en la ciudad de Cali, el análisis de poder calorífico fue realizado en el laboratorio de Cementos Argos en Cartagena.

6.2.1. Área superficial. El área superficial de un carbón es un indicativo de la porosidad desarrollada en él, una gran área permite una alta capacidad de

adsorción de compuestos químicos (Demirbas, 2004). Es importante, porque, es el espacio que tiene el sólido para interactuar con el contaminante y depende del tamaño de partícula, la temperatura de carbonización y la naturaleza del material.

En la Figura 11, son mostrados los resultados obtenidos con *Gliricidia sepium* y otros tipos de biomásas utilizadas para la producción de biochar. El valor del área, fue relativamente alto sobre todo para las temperaturas de 200 y 400°C, y aumentó con la temperatura de pirólisis; esto ha sido relacionado con la formación de poros y grietas en la superficie del biocarbón, a temperaturas bajas las grietas son grandes y numerosas siendo selladas por reordenamiento microestructural a medida que aumenta la temperatura; las grietas son producidas por las tensiones internas en el material (Brown *et al.*, 2006). Para muchos carbones producidos en laboratorios a diferentes condiciones el área superficial está entre el rango de 200 a 400 m²/g para temperaturas de carbonización de 450 A 1000°C (Braidá *et al.*, 2003).

Figura 11. Área superficial del biochar producido a partir de *Gliricidia sepium* y comparado con biocarbones producidos por otras biomásas

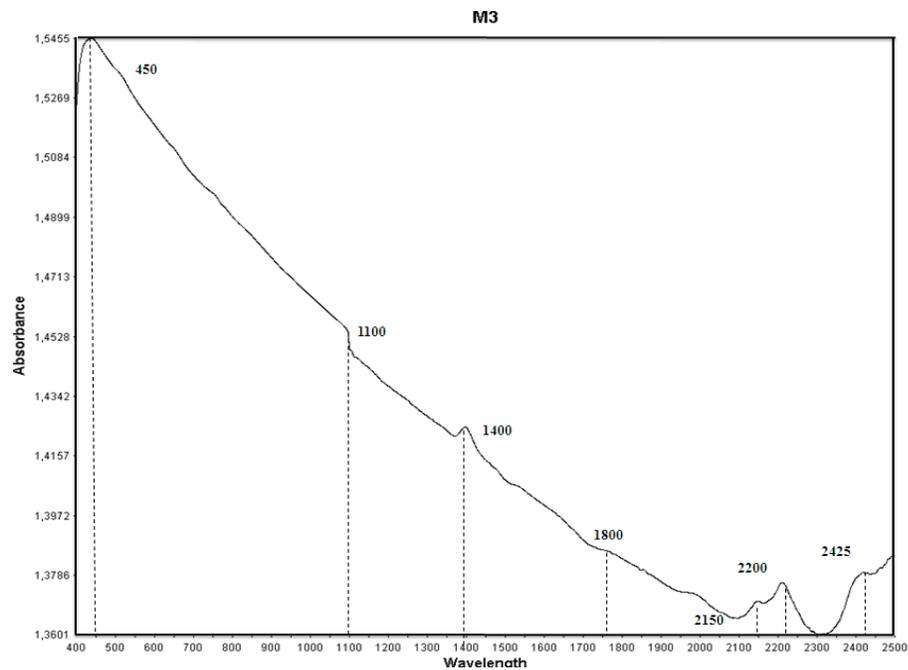


Fuente: Fuente: Keiluweit et al., 2010; chen *et al.*, 2011; Karaosmanoglu *et al.*, 2000.

6.2.2. Espectro infrarrojo. La muestra de biochar para realizar el estudio fue producida a 600°C (B600), esta fue seleccionada a través de ensayos de adsorción preliminares llevados a cabo con las tres muestras de biochar generadas a fin de identificar la que obtuviera los mejores porcentajes de adsorción como indicador de su potencial para la eventual captura de cianuro. El análisis de infrarrojo cercano (NIR) fue realizado a B600, el espectro de adsorción obtenido se muestra en la Figura 12. El espectro presenta efectos marcados en la línea base que dificulta la observación de los picos pequeños correspondientes a enlaces químicos de la muestra, de este modo, la línea base alta enmascara grupos funcionales que podrían estar presentes e intervenir en el proceso de adsorción, esta limitante ya ha sido reportada con anterioridad en la literatura para este tipo de muestra (Chia *et al.*, 2012). Las bandas o adsorción de NIR son observadas en la región comprendida entre los 2500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , dificultando

la observación de grupos funcionales con frecuencias fuera de este rango. El espectro exhibe la presencia de señales correspondientes a los grupos funcionales: carboxilo (2425 cm^{-1}), aromático (1400 cm^{-1}), carbonilo (1800 cm^{-1}), éster o éter (1100 y 1200 cm^{-1}) y alquilo (2100 - 2260 cm^{-1}). También, fueron encontradas bandas por debajo de 600 cm^{-1} producidas por estiramientos vibracionales entre compuestos orgánicos e inorgánicos y halógenos, M-X (M-metal, X- halógeno) (Hossain *et al.*, 2011), Figura 12 es mostrado el espectro.

Figura 12. Espectro infrarrojo del biochar utilizado en los ensayos

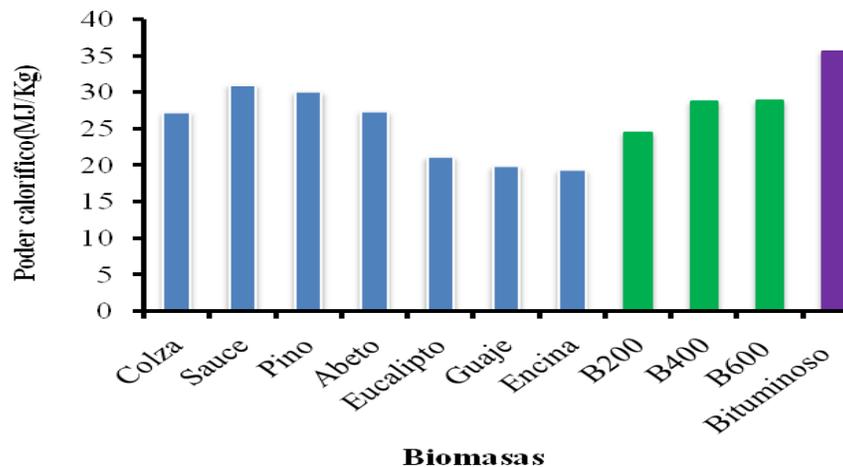


Fuente: Laboratorio de catálisis de la Universidad de Antioquía

6.2.3. Poder calorífico. El poder calorífico es la cantidad de energía, que por unidad de masa, puede liberar el carbón durante su combustión completa, es

importante puesto que, determina la cantidad de calor y finalmente de trabajo que es posible obtener de él al quemarlo. En la Figura 13, es mostrado el valor del poder calorífico de los biochars producidos (B200, B400 y B600) y de biomazas de otros tipos de madera reportados (Kwapinski *et al.*, 2010; Schwaiger *et al.*, 2011; Romero *et al.*, 2007) en comparación con el carbón bituminoso volátil, que es uno de los carbones minerales con más alto poder calorífico. Es notable que el biocarbón de *Gliricidia sepium* desprende alta cantidad de calor durante su combustión y que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis aumenta este valor, porque el contenido de carbono crece y disminuye el de materia volátil.

Figura 13. Poder calorífico de distintos carbones

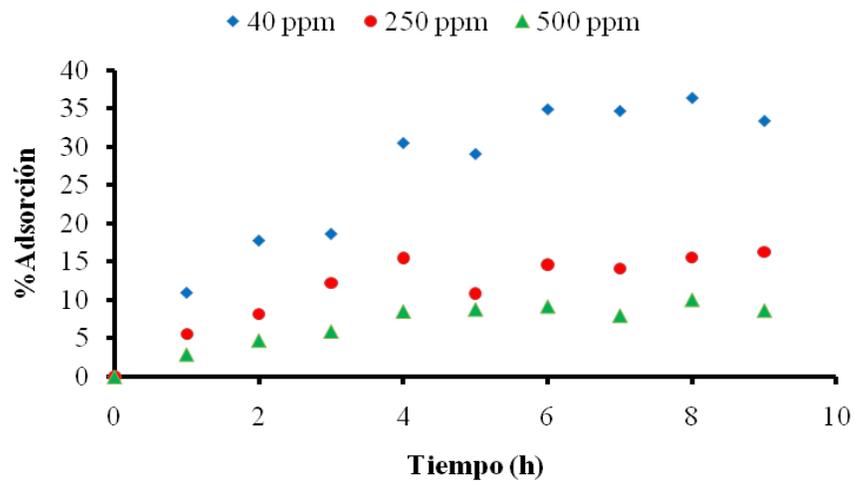


Fuente: Kwapinski *et al.*, 2010; Schwaiger *et al.*, 2011; Romero *et al.*, 2007.

6.3. DETERMINACIÓN DE EFICIENCIA DE ADSORCIÓN DEL BIOCHAR.

6.3.1. Porcentaje de adsorción en el tiempo. Este ensayo fue realizado utilizando 2 g de biochar y cambiando las concentraciones (40, 250 y 500ppm) con todas las demás variables constantes: velocidad de agitación (100 rpm), pH (12), temperatura (24 °C) y tamaño de partícula del biochar (< 0.25 mm), con el objetivo de observar en qué tiempo era alcanzado el equilibrio, como se muestra en la Figura 14, a partir de la cuarta hora no hay cambio significativos en el porcentaje de adsorción.

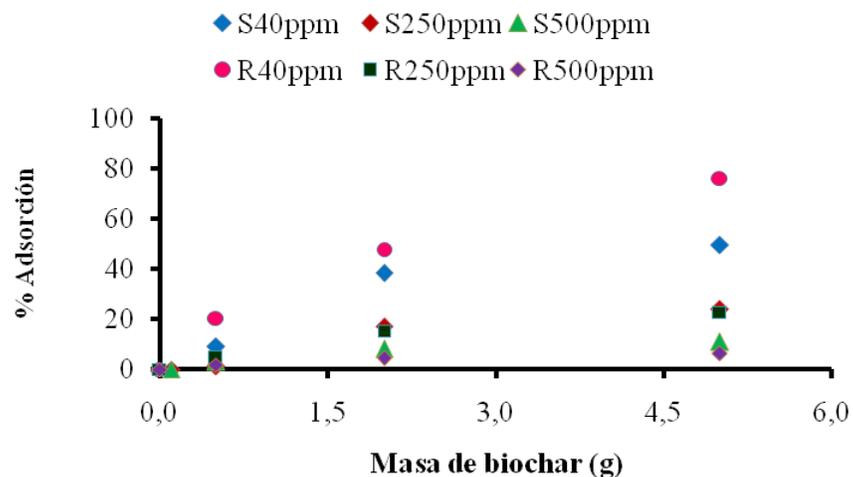
Figura 14. Porcentaje de adsorción en el tiempo



Fuente: Elaborada en la presente investigación

6.3.2. Porcentaje de adsorción por cantidad de biochar utilizada. Conociendo que el equilibrio fue alcanzado alrededor de las 4 h, fue elegido este tiempo como la duración de los ensayos, que fueron llevados a cabo por duplicado, las gráficas fueron creadas con el promedio de los resultados. En la Figura 15, son mostrados los resultados obtenidos, tanto para la solución sintética (S40ppm, S250ppm y S500ppm) como para la del relave (R40ppm, R250ppm y R500ppm), es observado que a mayor concentración de cianuro disminuye el porcentaje de adsorción para todas las cantidades de biochar usadas, esto podría deberse a la saturación del adsorbente. Además, a medida que aumenta la masa de carbón es incrementado el porcentaje de adsorbato adsorbido, puesto que hay más área disponible para interacción entre ambos o más sitios activos. A 40 ppm el porcentaje de adsorción es de aproximadamente 76 y de 50% para la solución con relave y solución sintética respectivamente.

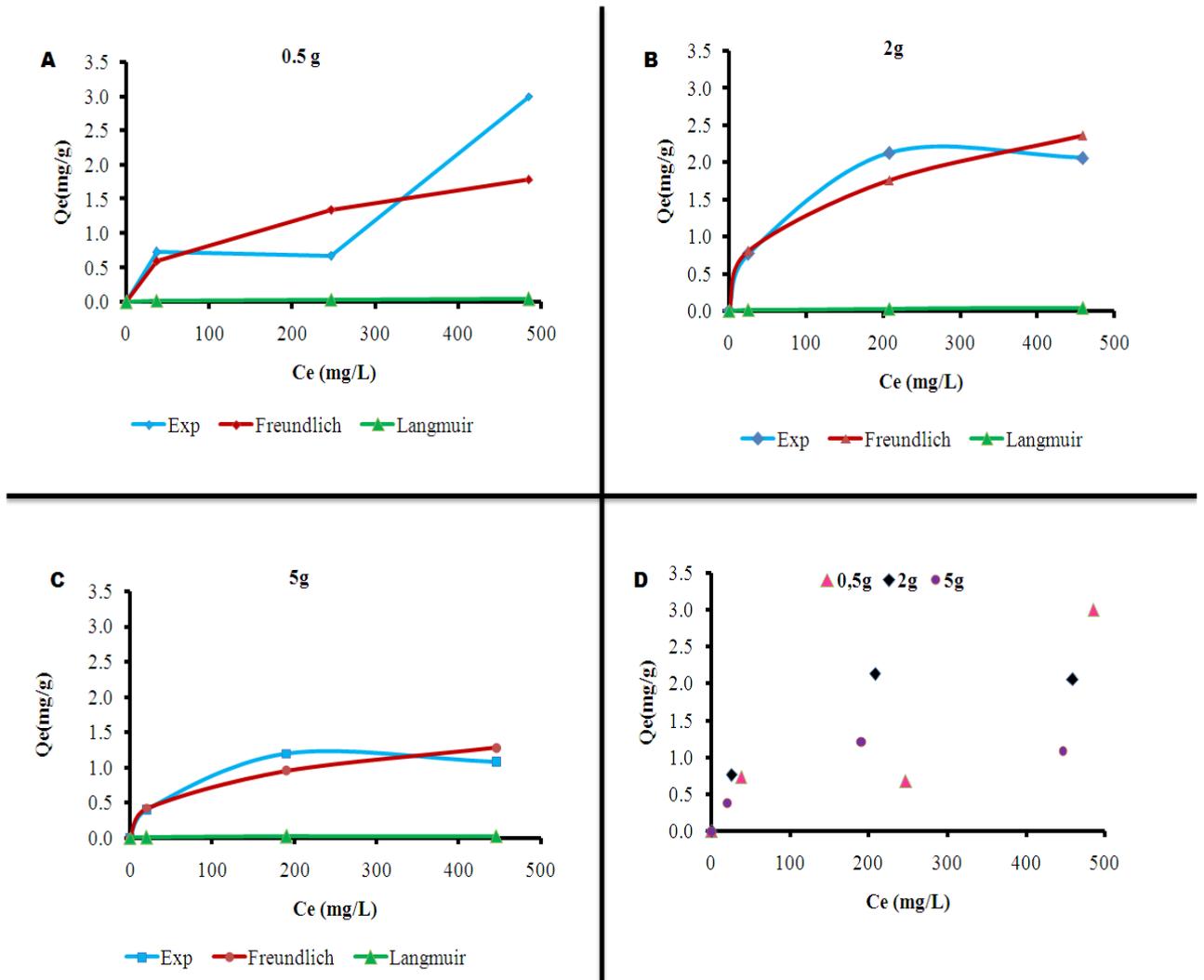
Figura 15. Porcentaje de adsorción por cantidad de biochar utilizada



Fuente: Elaborada en la presente investigación

6.3.3. Capacidad de adsorción del biochar en solución sintética. Para conocer la capacidad de adsorción del biochar producido a partir de *Gliricidia sepium* fue utilizada la Ecuación 8, en la Figura 16. A, Figura 16. B y Figura 16. C. aparecen nombrados como Exp, que significa que son experimentales. En la Figura 16 D, todos fueron calculados con dicha ecuación. Los datos fueron ajustados a los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir utilizando la Ecuación 3 y la Ecuación 5 para hallar las constantes que luego fueron introducidas en la Ecuación 2 y la Ecuación 4, en las cuales Q_e queda en función de C_e para los modelos mencionados, en la Tabla 11, son mostradas las constantes de linealización de ambos modelos. Los datos experimentales son mejor ajustados por el modelo de Freundlich. El valor de capacidad de adsorción más alto (3 mg/g) fue logrado utilizando 0.5 g de biochar con una C_o de 500 ppm, seguido por 2,13 mg/g usando 2 g y una C_o de 250 ppm.

Figura 16. Capacidad de adsorción y modelos teóricos en solución sintética para diferentes cantidades A) 0.5g B) 2g C) 5g D) combinación de las cantidades utilizadas. C_e : concentración de cianuro en el efluente, Q_e : cantidad de cianuro adsorbido por gramo (g) de biochar

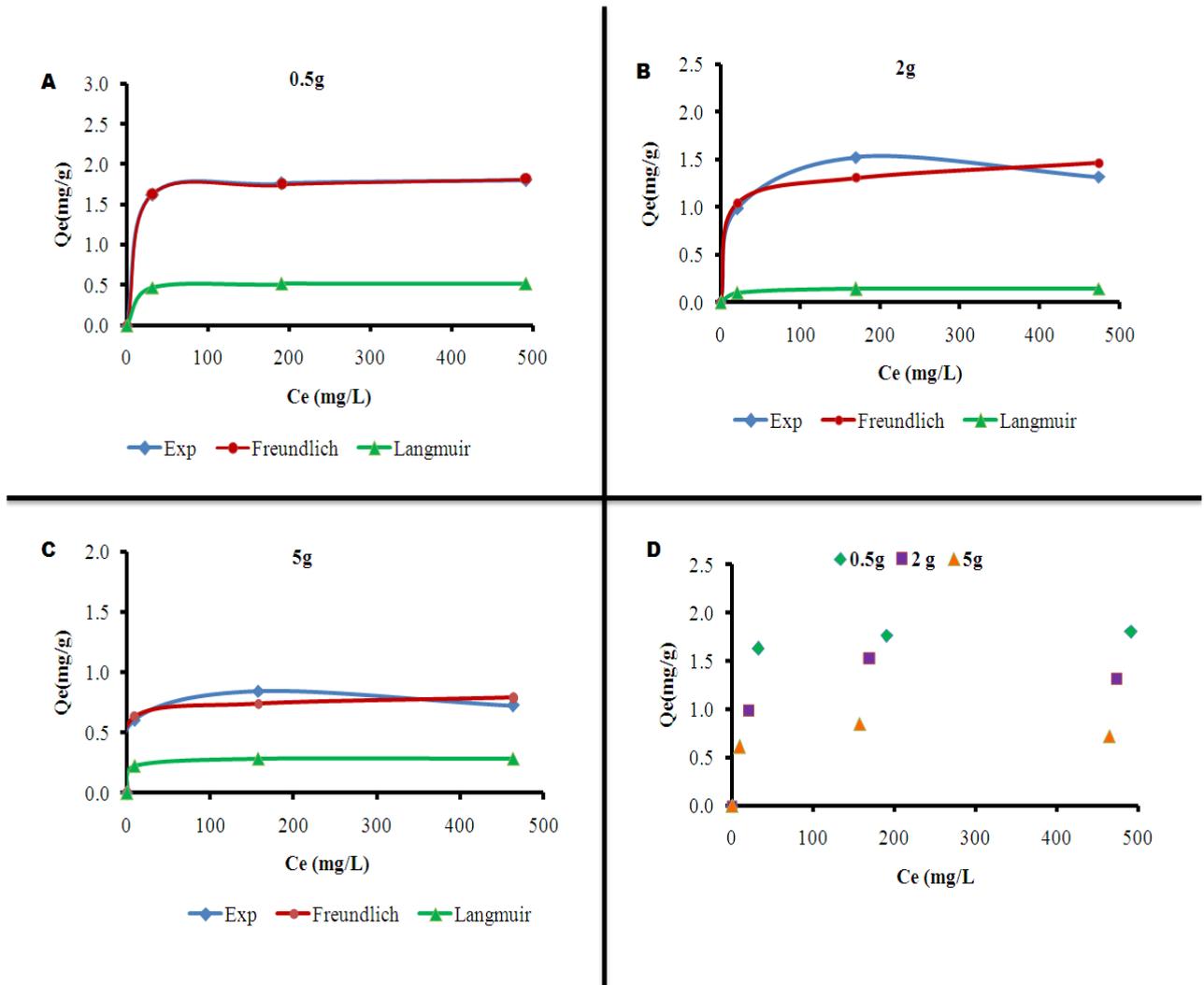


Fuente: Elaborada en la presente investigación

6.3.3. Capacidad de adsorción del biochar en solución con relave aurífero.

Los resultados de este ensayo son mostrados en la Figura 17, el procedimiento para graficar los datos fueron los mismos que en el apartado anterior; aquí es notado que los datos son mejor ajustados por el modelo de Freundlich que con la solución sintética, en general la cantidad de cianuro adsorbido aumentó al disminuir la masa de biochar, la capacidad máxima de adsorción (1,76 mg/g) fue lograda utilizando 0.5 g de carbón con una C_o de 250 ppm.

Figura 17. Capacidad de adsorción y modelos teóricos en solución con relave para A)0.5g B)2g C)5g D) Todas las cantidades utilizadas



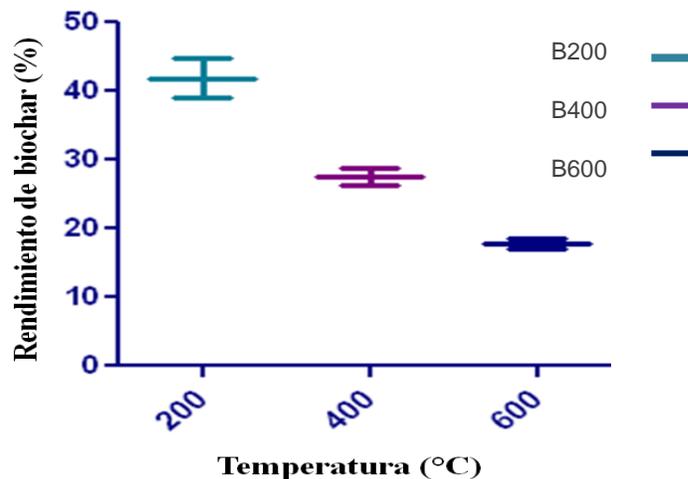
Fuente: Elaborada en la presente investigación

6.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

Para validar estadísticamente los resultados experimentales relacionados con la forma como la temperatura de la pirólisis influye en el rendimiento de biochar y la concentración inicial de cianuro y la masa de biochar en la cantidad de cianuro adsorbido fueron analizados los datos promedio del software estadístico Graph Pad Prism.

6.4.1 Rendimiento de biochar. El ensayo de pirólisis fue realizado de acuerdo a un diseño monofactorial, en el cual el único factor de interés fue la temperatura. Fueron evaluados tres tratamientos: 200, 400 y 600°C. Cada tratamiento fue efectuado por duplicado. El análisis de varianza arrojó un valor P de 0,0062, lo cual indica, con un nivel de confianza del 95%, que hay diferencias significativas entre las medias de los rendimientos en relación con la temperatura de pirólisis. La Figura 18 muestra que el rendimiento más alto fue presentado con la temperatura de 200°C, como había sido discutido en secciones anteriores.

Figura 18. Gráfico de medias del rendimiento de biochar



Fuente: Elaborada en la presente investigación. Programa Graph pad Prism

6.4.2 Adsorción de cianuro en la solución sintética. El ensayo de adsorción de cianuro en una solución sintética usando biochar, fue llevado a cabo empleando un diseño experimental de dos factores del tipo 3x3 con dos repeticiones, en el cual los factores de interés fueron la masa de biochar adicionada y la concentración inicial de cianuro. Como variable respuesta fue obtenida la concentración en el efluente, la cual permitió calcular dos variables respuesta adicionales: la cantidad de cianuro adsorbida y el porcentaje de adsorción. Los análisis de varianza para las dos respuestas son mostrados en la Tabla 6.

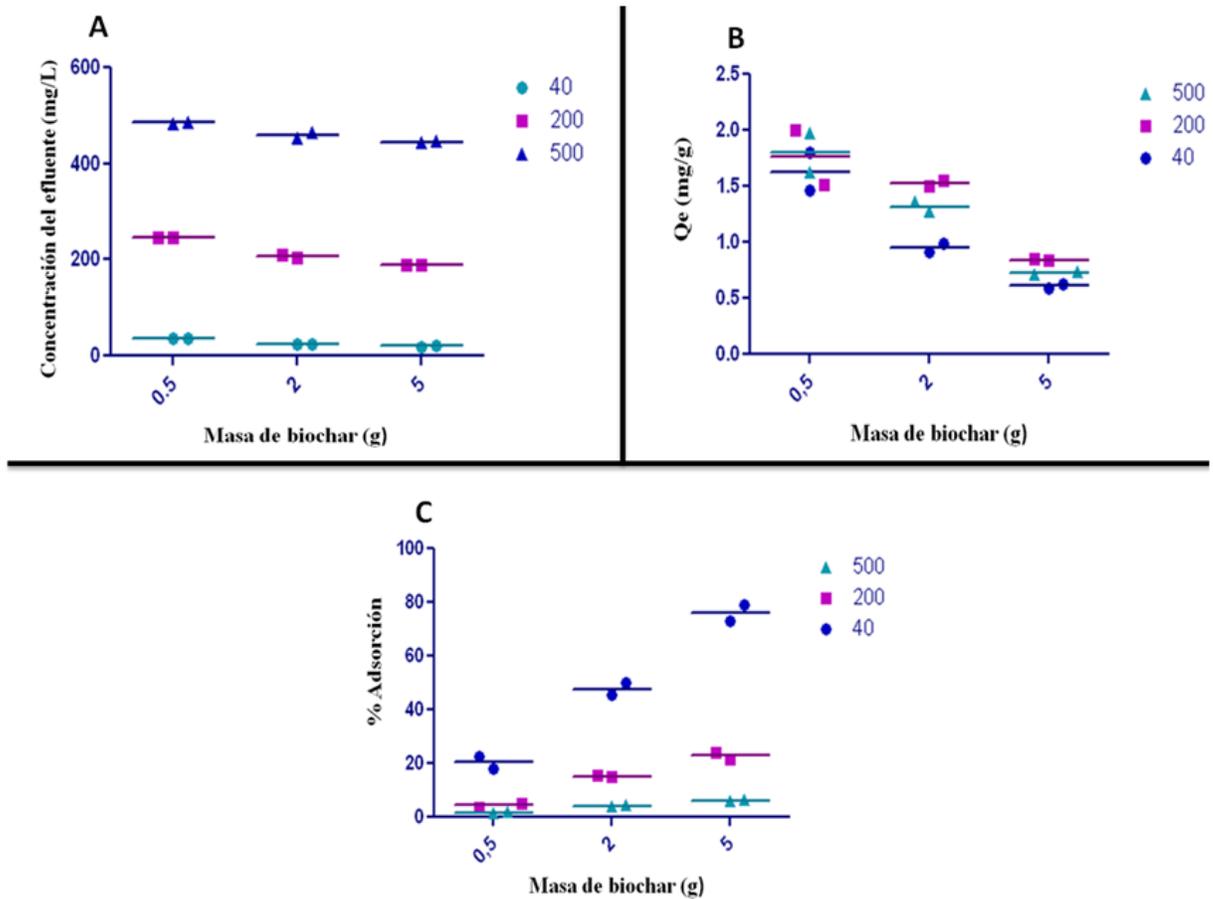
Tabla 6. Análisis de varianza para la adsorción de cianuro en solución sintética

Fuente de variación	Valor P		
	Concentración en el efluente	Cantidad de cianuro adsorbida	Porcentaje de adsorción
Masa de biochar	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001
Concentración inicial de CN	P<0.0001	0,0007	P<0.0001

Fuente: Elaborada en la presente investigación. Programa.

Para las tres variables respuesta calculada, el valor P para todos los factores fue menor de 0.05. Es decir, con un 95% de confianza, hay diferencias significativas entre los tratamientos, en la Figura 19 es mostrado el gráfico de medias que ratifica lo expuesto. Esto permite asegurar con confiabilidad que la masa de biochar y la concentración inicial de CN⁻ afectan el resultado de las variables respuesta.

Figura 19. Gráfico de medias de: A) La concentración del efluente con solución sintética, B) La capacidad de adsorción con solución sintética y C) Porcentaje de Adsorción con solución sintética



Fuente: Elaborada en la presente investigación. Programa Graph pad Prism

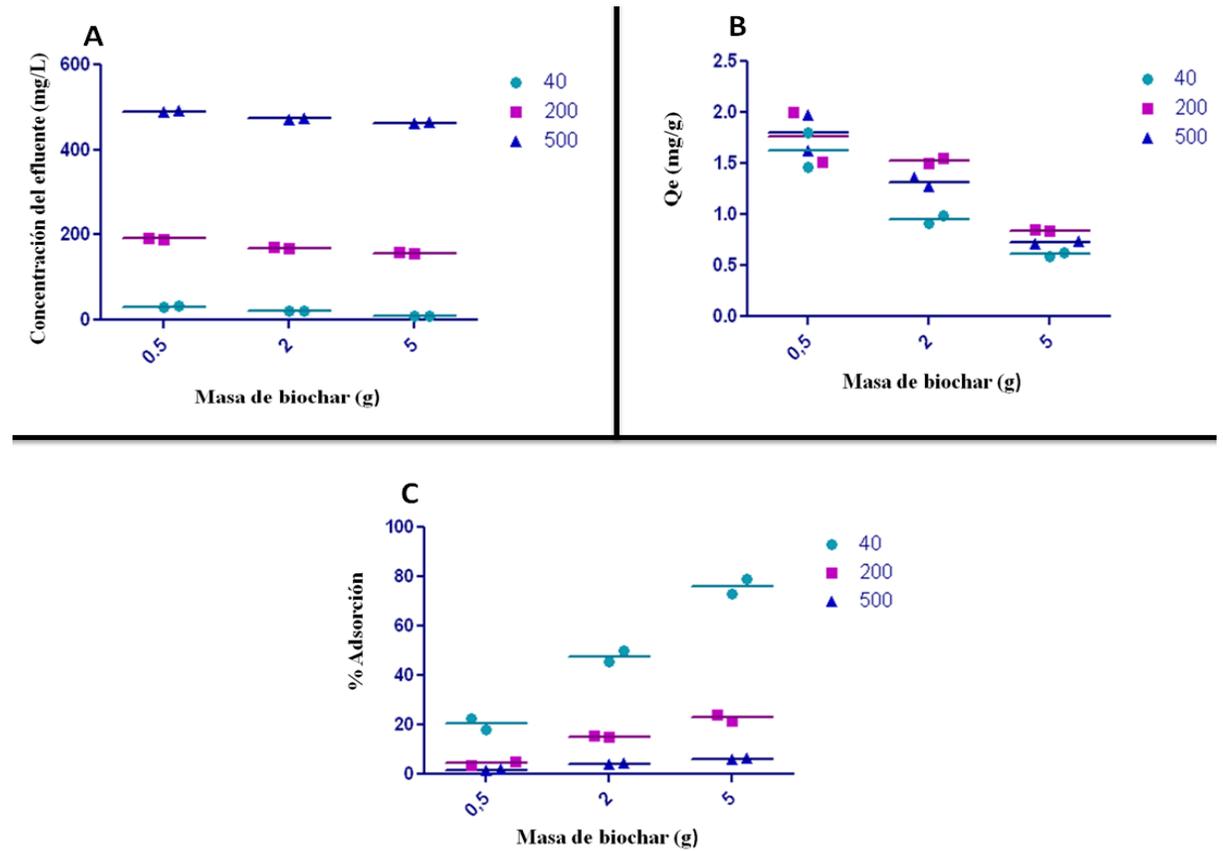
6.4.3. Adsorción de cianuro en la solución con relave. El ensayo de adsorción de cianuro en una solución con relave usando biochar, fue llevado a cabo empleando un diseño experimental de dos factores del tipo 3x3 con dos repeticiones, en el cual los factores de interés fueron la masa de biochar adicionada y la concentración inicial de cianuro. Como variable respuesta fue obtenida la concentración en el efluente, la cual permitió calcular dos variables respuesta adicionales: la cantidad de cianuro adsorbida y el porcentaje de adsorción. Los análisis de varianza para las tres respuestas son mostrados en la Tabla 6. Igual que con la solución sintética, todos los factores tienen un efecto en la variable respuesta, en la Figura 20 es mostrado el gráfico de medias para este tipo de solución, el comportamiento es similar mostrando que el comportamiento de las variables es similar.

Tabla 7. Análisis de varianza para la adsorción de cianuro en solución con relave

Fuente de variación	Valor P		
	Concentración en el efluente	Cantidad de cianuro adsorbida	Porcentaje de adsorción
Masa de biochar	P<0.0001	P<0.0001	P<0.0001
Concentración inicial de CN	P<0.0001	P<0,0001	P<0.0001

Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Figura 20. Gráfico de medias de: A) La concentración del efluente con relave, B) La capacidad de adsorción con relave y C) Porcentaje de Adsorción con relave



Fuente: Elaborada en la presente investigación. Programa Graph pad Prism

7. CONCLUSIONES

En este trabajo fueron producidos biochars a 200, 400 y 600°C, los cuales presentaron rendimientos de 41.88, 27.56 y 17.75%, áreas superficiales de 310.24, 317.44 y 378.2m²/g y poderes caloríficos de 24.42, 28.77 y 28. 83 MJ/Kg respectivamente, mostrando que al aumentar la temperatura de pirólisis disminuye su rendimiento, no obstante, aumenta su área superficial y poder calorífico.

Para obtener un carbón con propiedades deseables, como adsorbente o combustible, es necesario que la temperatura pirolítica sea mayor que 400°C, aunque, sea necesaria mayor cantidad de biomasa que la requerida a temperaturas bajas.

A 40 ppm y usando 5 g de biochar, el porcentaje de adsorción fue de 76.28 y de 50.78 % para la solución con relave y solución sintética respectivamente. La cantidad de cianuro adsorbida más alta (3 mg/g) fue lograda utilizando 0.5 g de biochar con una C_o de 500 ppm, seguido por 2,13 mg/g usando 2 g y una C_o de 250 ppm.

El espectro infrarrojo realizado a B600 muestra la presencia de los grupos funcionales: carbonilo, alquilo, éster o éter y carboxilo, la adsorción lograda podría deberse a la posible unión del ión CN⁻ al carbono carbonilo a través de un ataque nucleofílico y/o por formación de puentes de hidrogeno con los grupos carboxilo. Sin embargo, los datos experimentales son mejor ajustados por el modelo de

Freundlich, el cual es fundamentado en la hipótesis que sólo interviene la fisiosorción.

La hipótesis planteada fue probada, sin embargo, la capacidad máxima obtenida fue de 3 mg/g. Todos los objetivos propuestos en este trabajo fueron cumplidos; adicionalmente, a los biochars producidos les fue analizado su poder calorífico, como un parámetro importante y útil para su potencial uso como combustible.

La presente investigación es importante, puesto que propone una solución para la adsorción de cianuro de relave aurífero mejorando la calidad de los cuerpos de agua de las zonas mineras.

8. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

- ❖ Utilizar un equipo de pirólisis que permita capturar el producto gaseoso, para reducir la contaminación del aire asociada a esta práctica. Los gases procedentes de este proceso pueden ser capturados para generar productos de valor agregado como bio-oil y gas de síntesis, en lugar de ser emitidos a la atmósfera.
- ❖ Realizar impregnación con plata o cobre al biochar para mejorar su capacidad de adsorción. La impregnación optimiza las propiedades del biochar creando sitios activos propicios para que se lleve a cabo una quimiosorción.
- ❖ Evaluar la capacidad de adsorción del biochar producido bajo las condiciones de este estudio en contaminantes orgánicos o metales pesados, puesto que, según la literatura revisada, biochars de otras biomásas han tenido muy buenos resultados.
- ❖ Tratar el carbón contaminado con fotodegradación u otros métodos de química verde, para su control y tratamiento.
- ❖ Utilizar otras biomásas en la producción de biochar para la adsorción de cianuro variando la velocidad de calentamiento en el equipo de pirólisis.

REFERENCIAS

Adhoum, N., & Monser, L. (2002). Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbón. *Chem. Eng. Process.* 41, 17–21.

Arun, P., a, Moffett, J., Ives, J., Todorov, T., Centeno, J., Namboodiri, A., Jonas, W. (2005). Rapid sodium cyanide depletion in cell culture media: Outgassing of hydrogen cyanide at physiological Ph. *Anal. Biochem.* 339, 282–289.

Azargohar, R., & Dalai, A. (2008). Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous Mesoporous Mater.* 110, 413–421.

Basso, M., Cerrella, E., Cukierman, A. (2009). Remoción de cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbon activado preparado a partir de caña. PINMATE.

Barakat, M., Chen, Y., & Huang, C. (2004). Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. *Appl. Catal., B.* 53, 13–20.

Barriga, F., Nava, F., & Uribe, A. (2006). Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. *Miner. Eng.* 19, 117–122.

Beesley, L., & Marmiroli, M. (2011). The immobilisation and retention of soluble arsenic, admium and zinc by biochar. *Environ. Pollut.* 159, 474-480.

Behnamfard, A., & Salarirad, M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 170, 127–133.

Braida, W., Pignatello, J., Lu, Y., Ravikovich, P., Neimark, A & Xing, B. (2003). Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environ. Sci. Technol.* 37, 409–417.

Brown, A., Kercher, A Nguyen, T., Nagle, D & Ball, W. (2006). Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry.* 37, 321–333.

Bruun, E., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P., Dam-Johansen, K. (2011). Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass Bioenergy.* 35, 1182-1189.

Bulgariu, L., & Bulgariu, D. (2011). Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system. *Sep. Purif. Technol.* IN PRESS.

Cao, X., Ma, L., Gao, G., & Harris., W. (2009). Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3285–3291.

CENSAT Aguaviva. Conflicto socio-ambientales por la extracción minera en Colombia. Casos de la inversión Británica. ISBN 978-958-97996-7-3. Bogotá. Enero 2010.

CENSAT Agua Viva. Agua o minería un debate nacional. ISBN 978-958-99801-2-5. Bogotá. Abril 2011

Chen, B., & Chen, Z., (2009). Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere.* 76,127– 133.

Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M., & Hay, A. (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour. Technol.* In press.

Chia, C., Gong, B., Joseph, S., Marjo, C., Munroe, P & Rich, A. (2012) Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX. *Vibrational Spectroscopy*, IN PRESS,

Cobián, G. (2007). Evaluación de extractos de las hojas de *Gliricidia sepium* en la inhibición de *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. Cento de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada.

Colombia. (2011). Boletín informativo No.18. Minería en Colombia: ¿A qué precio? Legislación minera: avances y retrocesos. P: 8-9.

Congreso de Colombia. Ley 685 de 2001, Agosto 15, por la cual se expide el Código de Minas y se dictan otras disposiciones. Bogotá: el Congreso; 2001

Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., Van Noort, P. (2005). Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6881–6895.

DAMA. Departamento Administrativo de Medio Ambiente. RESOLUCIÓN No. 1074 28 OCT 1997. (1997). Bogotá. (Citado en junio de 2012). Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=974>

Dash, R., Gaur, A., & Balomajumder, C., (2009). Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *J. Hazard. Mater.* 163, 1–11.

Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 72, 243–248.

Depci, T. (2012). Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Gölbas lignite to remove cyanide from water. *Chem. Eng. J.* 67–478.

Díaz, C., Fall, F., Quentin, E., Jiménez., M, Esteller, M., Garrido, A., López, C., García, D. (2007). Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas. Cap 6. La adsorción de micropoluentes orgánicos sobre carbón activo en el tratamiento del agua potable. Ed: virtualPro. Pág 68.

DINAMA. (1996). Manual de procedimientos analíticos para aguas y efluentes. Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente. Dirección Nacional de Medio Ambiente. Código 06602.

Donato, D., Nichols, O., Possingham, H., Moore, M., Ricci, P., & Noller, B. (2007). A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environ. Int.* 33, 974–984.

Dong, X., Ma, L., Gao, B., & Li, Y. (2011). Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *J. Hazard. Mater.* IN PRESS

Ezzi, M., & Lynch, J. (2005). Biodegradation of cyanide by *Trichoderma* spp. and *Fusarium* spp. *Enzyme Microb. Technol.* 36, 849–854.

Grierson, S., Strezov, V., Shah, P. (2011). Properties of oil and char derived from slow pyrolysis of *Tetraselmis chui*. *Bioresour. Technol.* 102, 8232–8240.

Gurbuz, F., Ciftci, H., & Akcil, A. (2009). Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmusobliquus*. *J. Hazard. Mater.* 162, 74–79.

Hans, B. & Anders, R. (1995). Moisture equilibrium of wood and bark chips in superheated steam. *Fuel* 74, 12.

Hilson, G., & Monhemius, A. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *J. Cleaner Prod.* 14, 1158 -1167.

Hossain, M., Strezov, V., Chan, Y., & Nelson, P. (2010). Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersiconesculentum*). *Chemosphere.* 78, 1167–1171.

Hossain, M., Strezov, V., Chan, K., Ziolkowski, A & Nelson, P. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J Environ Manage* 92, 223-228.

Huertas, M., Sáez, L., Roldán, M., Luque-Almagro, V., Martínez, M., Blasco, R., et al. (2010). Alkaline cyanide degradation by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344 in a batch reactor. Influence of Ph. *J. Hazard. Mater.* 179, 72–78.

Jeffrey, M., & Breuer, P. (2000). The cyanide leaching of gold in solutions containing sulfide. *Minerals Engineering.* 13, 10-11.

Juo, A., & Manu, A. (1996). Chemical dynamics in slash-and-burn agriculture. *Agric. Ecosyst. Environ.* 58, 49–60.

Karhu, K., Mattila, T., Bergströma, I., & Regina, K. (2011). Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field stud. *Agriculture, Ecosystems and Environment*.140, 309–313.

Kasozi, G., Zimmerman , A., Nkedi-Kizza, P., & Gao, B. (2010). Catechol and Humic Acid Sorption onto a Range of Laboratory-Produced Black Carbons (Biochars). *Environ. Sci. Technol.* 44, 6189–6195.

Karaosmanoglu, F., Isigjgur-Ergudenler, A., Sever, A. (2000). Biochar from the Straw-Stalk of Rapeseed Plant. *Energy & Fuels*.14, 336-339.

Keiluweit, M., Nico, P., Johnson, M., Kleber, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253.

Kwapinski, W., Byrne, C., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J., et al. (2010). Biochar from Biomass and Waste. *Waste Biomass Valor.* 1,177–189.

Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., & Karlen, D. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma.* 158, 436–442.

Mahecha, G., Ovalle A., Camelo D., Rozo A., & Barrero D. (2004). Vegetación del territorio CAR. 450 especies de sus llanuras y montañas. Bogotá, Colombia. P: 87.

Mak, K., Yanase, H., & Renneberg, R. (2005). Cyanide fishing and cyanide detection in coral reef fish using chemical tests and biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 20, 2581–2593.

Matovic, D. (2011). Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective. *Energy.* 36, 2011- 2016.

Mazumdar, B. (2000). Theoretical oxygen requirement for coal combustion: relationship with its calorific value. *Fuel.* 79, 1413–1419.

Medina, G. (2007). Determinación de cianuro libre en aguas y efluentes industriales . Método potenciométrico. DINAMA. Laboratorio Ambiental.

Monser, L., & Greenway, G. (1996). Liquid chromatographic determination of methylamines using porous graphitic carbon. *Anal. Chim. Acta.* 322, 63–68.

Moussavi, G., & Khosravi, R. (2010). Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *J. Hazard. Mater.* 183, 724–730.

Muñoz, M. (2007). Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita acuática (*eleocharis acicularis*) muerta. Tesis de maestría en ciencias ambientales. Universidad Autónoma de Querétaro.

Myers, A. (2004). Thermodynamics of Adsorption. Pertenece a la publicación: Chemical Thermodynamics for Industry. Ed. T.M. Letcher.

Nag, S., Kookana, R., Smith, L., Krull, E., Macdonald, L. & Gil, G. (2011). Poor efficacy of herbicides in biochar-amended soils as affected by their chemistry and mode of action. *Chemosphere*. 84, 1572–157.

Nava, F Rodríguez, R., Uribe, A & Pérez, P. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de metalurgia*. 43-1

Özel, Y., Gedikli, S., Aytar, P., Ünal, A., Yamaç, M., Çabuk, A., & Kolankaya, N. (2010). New fungal biomasses for cyanide biodegradation. *J. Biosci. Bioeng.* 110, 431–435.

Ozçimen, D & Karaosmanoglu, F. (2004). Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy*. 29: 779–787.

Ozçimen, D & Ersoy, A. (2010). Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy* 35: 1319–1324.

Pavas, E & Giraldo, C. (2005). Proceso “acoplado” físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro. Universidad EAFIT. Consultado el 22 de mayo de 2012. Disponible en <http://bdigital.eafit.edu.co/Journal/RU100/Cuaderno38.pdf>

Peng, X., Ye, L., Wang, C., Zhou, H., & Sun, B. (2011). Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil & Tillage Research*. 112, 159–166.

Pratt, K., & Moran, D. (2010). Evaluating the cost-effectiveness of global biochar mitigation potential. *Biomass Bioenergy*. 34, 1149-1158.

Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., & Sheng, G. (2009). Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresour. Technol.* 100, 5348–5351.

Ramos, L., Velázquez, L., Mendoza, J., Guerrero, R. (2002). Adsorción de silicato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 159-166.

Roberts, K., Gloy, B., Joseph, S., Scott, N., & Lehmann, L. (2010). Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. *Environ. Sci. Technol.* 44: 827–833.

Rocha, R., Cordeiro, L., & Soto, B. (2010). Cyanide toxicity and interference with diet selection in quail (*Coturnix coturnix*). *Comp. Biochem. Physiol. C: Toxicol. Pharmacol.* 151, 294–297.

Sitio oficial de San Martín de Loba en Bolívar. (2012). San Martín de Loba, Tierra de Sol y Arena "UNIDOS SOMOS MAS". consultado en junio de 2012. Disponible en: <http://www.sanmartindeloba-bolivar.gov.co/mapa.shtml>.

Romero, F., Estrada, E., Santos, A., Recinos, & Mejía, N. (2007). Estudio de la adaptabilidad y rendimiento del *arundo donax* y *miscanthus giganteus* como materia prima para la producción de bioenergía. Escuela nacional de ciencias forestales. Consultado el 29 de julio 2012. Disponible en www.esnacifor.hn.

Schwaiger, N., Feiner, R., Zahel, K., Pieber, A., Witek, V., Pucher, P., Ahn, E., Wilhelm, P., Chernev, B., Schröttner, H., Siebenhofer, M. (2011). Liquid and Solid

Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood. *Bioenerg. Res.* DOI 10.1007/s12155-011-9132-8.

Steinbeiss, S., Gleixner, G., & Antonietti, M. (2009). Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biol. Biochem.* 41, 1301–1310.

Stewart, J., Dunsdon, A., Kassb, M., Lopez, S., Larbi, A., Premaratne, S et al. (1998). Genetic variation in the nutritive value of *Gliricidia sepium* Acceptability, intake, digestibility and live weight gain in small ruminants. *Anim. Feed Sci. Technol.* 75, 111- 124.

Tenenbaum, D. (2009). Biochar: carbon mitigation from the ground up. *Environ Health Perspect.* 117, A70-3.

Torri, C., Samorì, C., Adamiano, A., Fabbri, D., Faraloni, C., Torzillo, G. (2011) Preliminary investigation on the production of fuels and bio-char from *Chlamydomonas reinhardtii* biomass residue after bio-hydrogen production. *Bioresour. Technol.* 102: 8707–8713.

Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S.C., Wartelle, L.H., & Rodgers, J. (2010, mayo). Immobilization of heavy metal ions (Cu^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, and Pb^{II}) *J. Agric. Food Chem.* 58, 5538–5544.

UPME, Unidad de Planeación Minero Energética. (2006) Formulación de una iniciativa de producción más limpia dirigido al sector de los metales preciosos en pequeña escala en Colombia para ser implementado a través de los centros ambientales mineros – CAMs– u otros instrumentos técnicos. (Citado en junio de 2012). Disponible en: <http://www.upme.gov.co/Docs/Mineria/1865.pdf>

Vaccari, F., Baronti, S., Lugato, E., Genesio, L., Castaldi, S., Fornasier, F., & Miglietta, F. (2011). Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *Europ. J. Agronomy*. 34, 231–238.

Valencia, Mario Alejandro. (2010). Colombia paraíso de las trasnacionales mineras. En: *Le Monde Diplomatique*, Bogotá. P:4-5.

Valiūnienė, A., Baltrūnas, G., Keršulytė, G., Ž. Margarjan, Ž & Valinčius G. (2012). The degradation of cyanide by anodic electrooxidation using different anode materials. *Process Safety and Environmental Protection*. IN PRESS.

Woolf, D., Amonette, J., Street-Perrott, F., Lehmann, J., & Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Ncomms* 1053.

Xiao, R., Chen, X., Wang, F & Yu, G. (2010). Pyrolysis pretreatment of biomass for entrained-flow gasification. 2010. *Applied Energy*. 87: 149–155.

Yang, X., Li, X., Huang, K., Wei, Q., Huang, Q., Chen, J., & Xie, Q. (2009). Solvent extraction of gold (I) from alkaline cyanide solutions by the cetylpyridinium bromide /tributylphosphate system. *Miner. Eng.* 22, 1068–1072.

Yao, F., Arbestain, M., Virgel, S., Blanco, F., Arostegui, J., Maciá-Agulló, J., & Macías, F. (2010). Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere*. 80, 724–732.

Yeddou, A., Chergui, S., Chergui, A., Halet, F., Hamza, A., Nadjemi, B., et al. (2011). Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen

peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon. *Miner. Eng.* 24, 788–793.

Yuan, J., Xu, R., & Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102, 3488–3497.

Zanzi, R., Sjöström, K. & Björnbom, E. (1996). Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*, 75, 547.

Zheng, W., Guo, M., Chow, T. Bennett, D., & Rajagopalan, N. (2010). Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides. *J. Hazard. Mater.* 181, 121–126.

Zimmerman, A. (2010). Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1295–1301.

ANEXOS

Anexo 1.

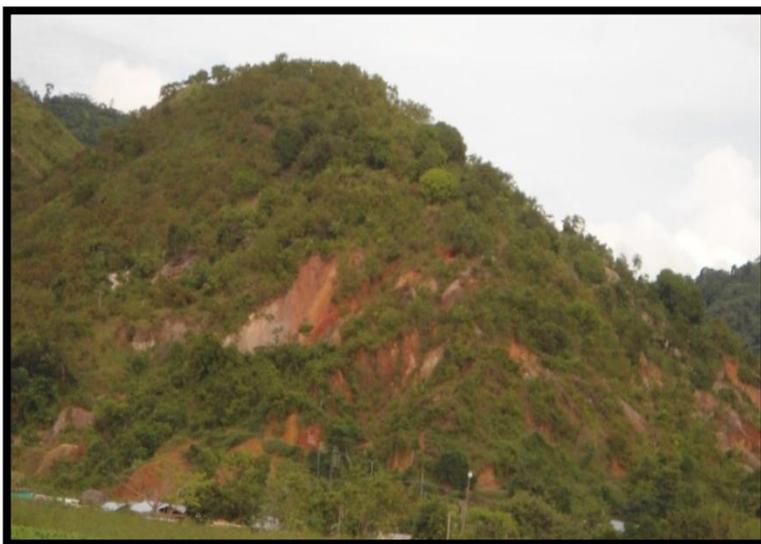
Evidencia fotográfica de la problemática social y ambiental en el Sur de Bolívar



Fotografía 1. Descargas de aguas contaminadas por la actividad minera



Fotografía 2. Lavanderas en la orilla de cuerpos de agua.



Fotografía 3. Zona erosionada por la actividad minera



Fotografía 4. Trabajo minero infantil en la ciénaga.



Fotografía 5. Mina Catanga



Fotografía 6. Molino de bolas y lavado con mercurio



Fotografía 7. Piscina de Cianuración



Fotografía 8. Servicio sanitario

Anexo 2.

Certificación de Análisis



Cartagena, Junio 18 de 2012.

Señorita
HELEINE RAMOS AVILEZ
Estudiante de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
Ciudad

Cordial saludo:

Respetada estudiante, a continuación aparecen los resultados de los análisis realizados a una muestra de relave aurífero de la mina Catanga en el Sur de Bolívar:

Parámetros	Valor encontrado (mg/L)	Métodos
Zn	2.91	Adsorción atómica
Cu	1.59	
Fe	0.25	
Cd	0.10	
Hg	12.04	
Cianuro	779.29	Titulometría con AgNO ₃

Parámetro	Valor encontrado	Método
pH	11.55	Potenciometría

Cordialmente,

KARINA CABALLERO GALLARDO. MS.c
Directora (e)
Grupo de Química ambiental y Computacional
Facultad de Ciencias Farmacéuticas

Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Campus de ZaragozaIIa, Universidad de Cartagena
Tel: 6899771 – 3116735844. Correo: joliverov@unicartagena.edu.co

Certificado 1. Análisis del relave aurífero



UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Facultad de Ingeniería
Grupo Catálisis Ambiental
Sede de Investigación Universitaria



Medellín, junio 24 de 2012

Dr.
JESÚS OLIVERO VERBEL
Universidad de Cartagena

Respetado Dr. Olivero:

Me permito informarle los resultados del análisis BET de un punto de las tres (3) muestras sólidas recibidas en nuestro laboratorio el día 19 de junio del presente año.

Muestra	Área superficial, m ² /g	Desviación estándar, m ² /g
2B200	310.24	5.44
2B400	317.44	10.15
1B600	378.20	9.28

Los análisis se realizaron en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 con detector TCD.

Agradecemos su interés y esperamos continuar prestando nuestros servicios a su Grupo de Investigación.

Cordialmente,

AÍDA LUZ VILLA HOLGUÍN
Coordinadora
Grupo Catálisis Ambiental
alvilla@udea.edu.co, aidaluz@gmail.com
Tel (4) 219 8535 - 6605

Sede de Investigación Universitaria
Edificio SIU: Carrera 53 N° 61-30 Torre 2 Laboratorio 332 Telefax: 2196609
<http://siu.udea.edu.co> - E-mail: catal@udea.edu.co
Medellín - Colombia

Certificado 2. Análisis de área superficial

Cartagena , 18 de junio 20 de 2012



Universidad de Cartagena

Señor(es)
Heleine Ramos Aviles
Ciudad

Cordial saludo.

A continuación informamos el resultado del análisis practicado a una (1) muestra de agua cianurada, tomada y traída por usted.

PARAMETROS			Métodos
Parámetro	Molaridad	ppm	
Bromuros, como Br ⁻	< 0,00125	< 0,10	AWWA 4500-Br B
Cloruros, como Cl ⁻	0,018	1075,00	AWWA 4500-Cl D
Fluoruros, como F ⁻	0,0042	0,08	AWWA 4500-F C
Sulfuros, como S ²⁻	< 0,0031	< 0,10	AWWA 4500-S B

Cordialmente

ORLANDO DE LA ROSA MERCADO, Q. F.
ANALISTA PROFESIONAL

Certificado 3. Análisis de iones interferentes



Cartagena, junio de 2012

Señora:
LESLY PATRICIA TEJEDA BENITEZ
Profesora
Ingeniería Química
Facultada de Ingeniería
UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
Cuidad

Cordial saludo

En la presente, le informo los resultados de poder calorífico realizado a tres muestras de carbón vegetal:

Muestra	Poder calorífico (Btu /lb)
B200	10 498
B 400	12 370
B 600	12 395

El análisis fue realizado con el equipo bomba calorimétrica isoperibolica de oxigeno.

Cordialmente



JUAN CARLOS TORRES VANEGAS
Analista de Laboratorio

Certificado 4. Análisis de poder calorífico

Anexo 3.

Tabla de datos de los ensayos realizados

Tabla 8. Tiempo vs porcentajes de adsorción

Tiempo	Concentración en el efluente (mg/L)			Porcentaje (%)		
0.0	40	250	500.0	0.00	0.00	0.00
1.0	35.6	236.1	485.3	11.00	5.56	2.94
2.0	32.88	229.5	476.1	17.80	8.20	4.78
3.0	32.53	219.4	470.2	18.68	12.24	5.96
4.0	27.79	211.3	457.1	30.53	15.48	8.58
5.0	28.36	222.9	455.8	29.10	10.84	8.84
6.0	26.03	213.5	453.9	34.93	14.60	9.22
7.0	26.12	214.8	459.8	34.70	14.08	8.04
8.0	25.44	211.1	449.6	36.40	15.56	10.08
9.0	26.64	209.3	456.6	33.40	16.28	8.69

Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Tabla 9. Datos del ensayo con solución cianurada sintética

Masa de biochar	Concentración de cianuro en el efluente			Cantidad de cianuro adsorbido			Porcentaje de cianuro adsorbido		
0.0	40.0	250.0	500.0	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00
	37.1	247.4	486.3	0.574	0.520	2.740	7.18	1.04	2.74
0.5	35.6	245.9	483.7	0.882	0.820	3.260	11.03	1.64	3.26
	25.8	203.8	453.0	0.711	2.310	2.350	35.55	18.48	9.40
2.0	23.7	211.0	464.4	0.818	1.950	1.780	40.88	15.60	7.12
	20.8	190.6	445.7	0.384	1.188	1.086	47.95	23.76	10.86
5	19.7	189.3	446.1	0.406	1.214	1.078	50.78	24.28	10.78

Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Tabla 10. Datos del ensayo con solución cianurada del relave aurífero

Masa de biochar	Concentración en el efluente mg/L			Cantidad de cianuro adsorbido mg/L			Porcentaje de adsorción (%)		
0.0	40.00	200.00	500.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	32.69	192.40	491.84	1.46	1.52	1.63	18.29	3.80	1.63
0.5	31.00	190.01	490.08	1.80	2.00	1.98	22.50	5.00	2.00
	21.79	169.05	472.75	0.91	1.55	1.36	45.54	15.48	4.65
2.0	20.19	170.10	474.48	0.99	1.50	1.28	49.98	14.95	4.00
	8.34	157.42	464.72	0.63	0.85	0.71	79.15	21.79	6.46
5.0	10.69	158.10	463.02	0.59	0.84	0.74	73.28	23.95	6.00

Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Tabla 11. Constantes de linealización para los modelos de Freundlich y Langmuir para solución sintética (SS) y con relave (SR).

Masa de bichar	Constantes de linealización					
	Freundlich			Langmuir		
	n	k	R ²	Qmax	kl	R ²
SS0.5	0.423	0.1306	0.446	0.044	0.036	0.232
SR0.5	0.032	1.4328	0.988	0.523	0.2892	0.998
SS2	0.374	0.2387	0.914	0.043	0.0169	0.993
SR2	0.109	0.748	0.620	0.148	0.1000	0.877
SS5	0.360	0.1425	0.878	0.023	0.0207	0.989
SR5	0.058	0.5530	0.524	0.287	0.3690	0.788

Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Tabla 12. Ensayo para analizar la concentración de CN^- del relave utilizando titulación con AgNO_3

N ensayos	sin EDTA	con EDTA	-
	A (mL)	A (mL)	B (mL)
1.0	0.9	1.2	0.2
2.0	1.0	0.9	0.1
3.0	0.8	0.9	0.2
4.0	0.8	0.9	0.1
5.0	1.0	0.9	0.2
6.0	0.8	0.8	0.2
7.0	0.8	0.9	0.1
8.0	1.0	1.0	0.2
9.0	0.8	0.9	0.1
10.0	0.9	1.0	0.2
Promedio	0.88	0.94	0.14
[CN]	719.35	779.29	-

Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Anexo 4.

Aleatorización de las corridas

Tabla 13. Aleatorización de las corridas

Número de corridas	Factor	
	Concentración inicial de CN (ppm)	Masa de biochar adicionado (g)
1	40	2
2	250	0.5
3	250	5
4	500	0.5
5	500	0.5
6	500	2
7	500	5
8	40	5
9	40	5
10	500	2
11	250	5
12	500	5
13	40	0.5
14	250	0.5
15	250	2
16	40	0.5
17	40	2
18	250	2

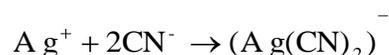
Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Anexo 5.

Método Titulométrico

- ❖ **Muestreo y Preservación.** La muestra fue recolectada en la mina Catanga y envasada en un recipiente de polietileno con capacidad para 5 L, el pH fue medido inmediatamente llegó al laboratorio dando como resultado 11.55, la solución fue refrigerada a 4°C y mantenida en oscuridad hasta su análisis.

- ❖ **Principio del método.** Se utiliza este método para concentraciones de cianuro mayores de 5 mg/L y en soluciones claras. La técnica es basada en la reacción del nitrato de plata con el ión cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, según la reacción:



Cuando todo el ión cianuro ha sido acomplejado, el exceso del ión plata reacciona con el indicador p-dimetilamino-benzalrhodanina, cambiando la coloración de la solución de amarillo a salmón e indicando el final de la titulación.

- ❖ **Materiales.**

Bureta de 25 mL de capacidad.

Balanza analítica con una precisión de 0.1 mg.

Matraz erlenmeyer de 40 mL.

❖ **Reactivos**

Todos los reactivos fueron de calidad puro para análisis (ppa).

4.1. Solución indicadora:

Fue disuelto 10 mg de p-dimetilaminobenzalrhodanina en 50 mL de acetona.

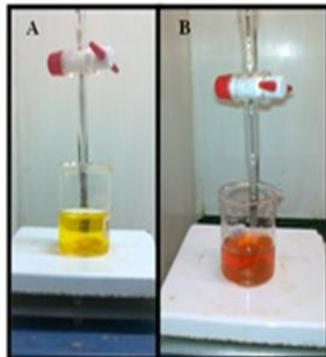
Solución estándar de nitrato de plata, 0.0192 M; a partir de una solución 0.1 N, fueron obtenidos 50 mL de disolución con la concentración requerida.

Hidróxido de sodio 0.04 M; fue disuelto 0,32 g de NaOH en 200 mL de agua destilada.

Solución de EDTA 0.026 M; fue preparada una solución de con 1 g de en 100 mL de agua destilada.

❖ **Procedimiento.** En primer lugar, fue determinada la prueba testigo, pues el matiz que se obtuvo sirvió de referencia para señalar el final de la titulación de la muestra que contenía cianuro. En un vaso de precipitado fue adicionado 10 ml de solución de hidróxido de sodio, 20 mL de agua destilada y 0.3 mL de indicador. Manteniendo agitación constante (100 rpm); fue adicionado, por medio de una bureta, AgNO_3 hasta que la solución cambió de color amarillo a salmón, como lo muestra la Figura 21.

Figura 21. Cambio de color de la solución



Fuente: Elaborada en la presente investigación.

Luego fue analizada la muestra que contenía cianuro, utilizando 1 mL de la misma y llevándola hasta 10 mL con la solución de hidróxido de sodio y 0.3 mL del indicador, luego fue realizado el mismo ensayo pero utilizando 1 mL de EDTA de sodio dihidratado a un pH de 3,91 (DINAMA, 1996). Todos los ensayos fueron realizados 10 veces para tener confiabilidad en los resultados.

❖ **Cálculo y expresión de resultados.** Para calcular la concentración del relave fue utilizada la siguiente ecuación.

$$[\text{CN}] = \frac{(A - B) \times N \times 52036}{V}$$

Donde:

A = mL de estándar de nitrato de plata gastados en la titulación de la muestra

B = mL de estándar de nitrato de plata gastados en la titulación del blanco

N = Normalidad de la solución estándar de nitrato de plata

V = mL de muestra utilizados para la determinación

(CN) = ppm de la muestra