

“OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO”

Investigador principal:
EDISON GIL PAVAS

Auxiliares de Investigación
PAOLA ANDREA CAMARGO M.
CLAUDIA CASTRO JONES
TOMÁS FELIPE PINEDA V.

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN PROCESOS AMBIENTALES Y BIOTECNOLÓGICOS.
-GIPAB-**

**Línea de Investigación: Procesos Avanzados de Oxidación
Reconocido por COLCIENCIAS
UNIVERSIDAD EAFIT**

Comentarios: Favor dirigirlos a egil@eafit.edu.co

Está autorizada la reproducción total o parcial de este material siempre y cuando se cite la fuente.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
AUTORES	2
INTRODUCCIÓN	3
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
OBJETIVOS	5
MARCO TEÓRICO	6
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	6
SEMICONDUCTORES	7
DIÓXIDO DE TITANIO	7
PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS CON TIO ₂	8
TEMPERATURA Y PH	8
CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR	8
CONCENTRACIÓN INICIAL DEL CONTAMINANTE	8
INTENSIDAD DE LA LUZ	9
FOTO-REACTOR	9
DESCRIPCIÓN DEL CONTAMINANTE	9
SOLUCIONES SINTÉTICAS DE CIANURO	10
PROCESO DE GALVANIZADO	11
METODOLOGÍA	12
MATERIALES Y EQUIPOS	12
IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN DEL CIANURO	13
FOTO-REACTORES	15
FOTO-REACTOR CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)	16
FOTO-REACTOR DE TUBOS CONCÉNTRICOS O TUBULAR	18
MONTAJE Y PUESTA EN MARCHA DEL FOTO-REACTOR TUBULAR	19
PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN	22
DISEÑO DE EXPERIMENTOS	23
DISEÑO DE EXPERIMENTOS SOLUCIONES REALES FOTO-REACTOR TUBULAR	24

ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
FOTO-REACTOR TUBULAR	26
FOTO-REACTOR CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)	36
DISEÑO DE EXPERIMENTOS	37
DESCRIPCIÓN DEL MODELO	37
VARIABLES DE ENTRADA Y DE RESPUESTA	37
PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN	38
PROCEDIMIENTO DE CARGA	38
PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA	38
RESULTADOS Y ANÁLISIS CON SOLUCIONES SINTÉTICAS	38
RESULTADOS Y ANÁLISIS CON SOLUCIONES DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE GALVANIZADO	42
CONCLUSIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	46
AGRADECIMIENTOS	48

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de la concentración de cianuro, presente en una corriente residual del proceso de galvanizado de la industria de recubrimientos metálicos (400 ppm de CN⁻), cuando es sometida a un proceso de fotodegradación con luz UV artificial, dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno en un foto-reactor anular de tubos concéntricos a escala de laboratorio. Se utiliza el método de electrodo ión-selectivo de cianuro para la cuantificación de la concentración del contaminante. Se obtiene reducción de cianuro del 65.5% en un tiempo de recirculación de 2 horas. La cinética de la reacción se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Se realizan experimentos prolongando el tiempo de recirculación a 4 horas y reinyectando peróxido y se obtiene un 97.37% de reducción de la concentración de cianuro. Experimentos con adición de oxígeno no presentaron mejoras significativas con un 65.5% de reducción de la concentración de cianuro para 2 horas de recirculación.

PALABRAS CLAVE

Foto-oxidación, cianuros, galvanizado, aguas residuales.

ABSTRACT

The behavior of cyanide concentration in a wastewater of galvanized process of metallic recover industry was studied. The photodegradation process with Artificial UV light, titanium oxide (TiO₂) as catalyst and hydrogen peroxide was used to degrade this waste water (400 ppm of CN⁻). The cyanide concentration was determined with electrode ion-selective method.

In this study a annular shaped reactor with concentric tubes was used in laboratory scale. It was obtained cyanide reduction in 65.5% with two hours of recirculation time. Kinetic models just was Langmuir-Hinshelwood. Experiments with four hours of recirculation time and reinyection of peroxide hydrogen was made. It was obtained a 97.37 % of reduction of cyanide concentration. Experiments with addition of oxygen didn't improved the cyanide reduction. It was performed with two hours of recirculation time with reduction of 65.5 % of cyanide.

KEY WORDS

Photo-oxidation, cyanide, galvanized, wastewater.

AUTORES

EDISON GIL PAVAS

M.Sc En Ingeniería Química

Ingeniero Químico de la Universidad de Antioquia, Magíster en Ingeniería Química de la Universidad Nacional, Sede Bogotá.

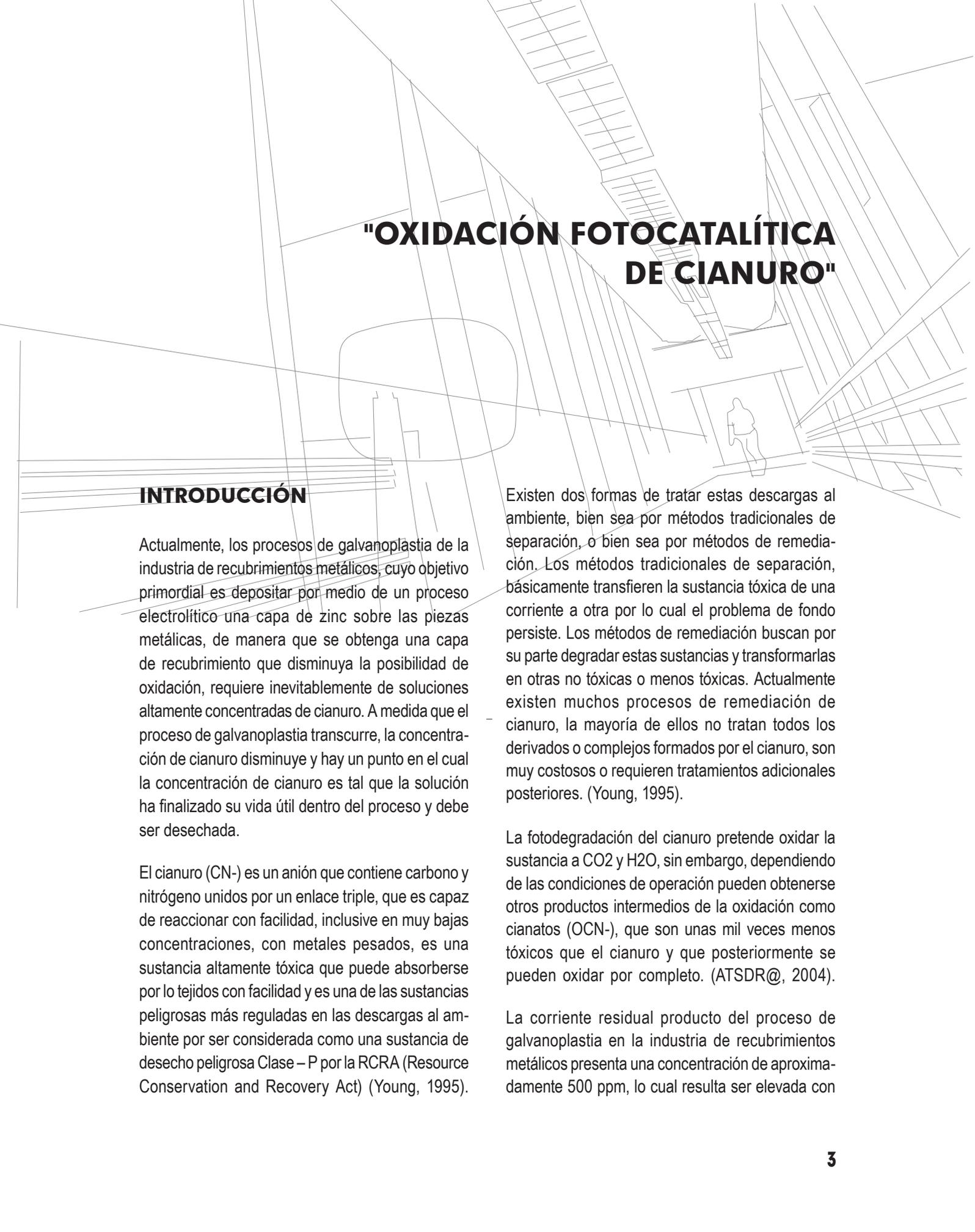
Director del Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB) de la Universidad EAFIT. Reconocido por COLCIENCIAS.

Docente Investigador, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, además ha sido profesor de la Universidad de Antioquia en el departamento de Ingeniería Química y en la Escuela de Ingeniería de Antioquia.

Área de desempeño: Procesos Avanzados de Oxidación.

Asignaturas que imparte: Transferencia de Calor y Transferencia de masa.

Su hoja de vida y la del grupo se puede consultar en la siguiente dirección de COLCIENCIAS:
<http://pamplonita.colciencias.gov.co:8081/scienti/html/index.html>.
e-mail: egil@eafit.edu.co



"OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO"

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los procesos de galvanoplastia de la industria de recubrimientos metálicos, cuyo objetivo primordial es depositar por medio de un proceso electrolítico una capa de zinc sobre las piezas metálicas, de manera que se obtenga una capa de recubrimiento que disminuya la posibilidad de oxidación, requiere inevitablemente de soluciones altamente concentradas de cianuro. A medida que el proceso de galvanoplastia transcurre, la concentración de cianuro disminuye y hay un punto en el cual la concentración de cianuro es tal que la solución ha finalizado su vida útil dentro del proceso y debe ser desechada.

El cianuro (CN-) es un anión que contiene carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple, que es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones, con metales pesados, es una sustancia altamente tóxica que puede absorberse por los tejidos con facilidad y es una de las sustancias peligrosas más reguladas en las descargas al ambiente por ser considerada como una sustancia de desecho peligrosa Clase – P por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) (Young, 1995).

Existen dos formas de tratar estas descargas al ambiente, bien sea por métodos tradicionales de separación, o bien sea por métodos de remediación. Los métodos tradicionales de separación, básicamente transfieren la sustancia tóxica de una corriente a otra por lo cual el problema de fondo persiste. Los métodos de remediación buscan por su parte degradar estas sustancias y transformarlas en otras no tóxicas o menos tóxicas. Actualmente existen muchos procesos de remediación de cianuro, la mayoría de ellos no tratan todos los derivados o complejos formados por el cianuro, son muy costosos o requieren tratamientos adicionales posteriores. (Young, 1995).

La fotodegradación del cianuro pretende oxidar la sustancia a CO₂ y H₂O, sin embargo, dependiendo de las condiciones de operación pueden obtenerse otros productos intermedios de la oxidación como cianatos (OCN-), que son unas mil veces menos tóxicos que el cianuro y que posteriormente se pueden oxidar por completo. (ATSDR@, 2004).

La corriente residual producto del proceso de galvanoplastia en la industria de recubrimientos metálicos presenta una concentración de aproximadamente 500 ppm, lo cual resulta ser elevada con

relación al límite para todo vertimiento de residuos líquidos a la red de alcantarillado público y/o a un cuerpo de agua de 1 ppm, según el departamento técnico administrativo del medio ambiente DAMA. (Acercar@, 2004, Augugliaro, 1997). En el proceso de obtención del oro se utilizan grandes cantidades y altas concentraciones de cianuro lo cual también esta generando una gran contaminación del ambiente y se hace necesario el tratamiento de estos efluentes.

Por lo tanto, con los resultados del proyecto se pretende mostrar la fotocatalisis como una alternativa viable que permite disminuir el impacto ambiental causado por las aguas residuales anteriormente mencionadas, como herramienta principal para dar solución a este problema, considerando que:

- a. Degrada fácilmente la materia orgánica presente en aguas residuales, por medio de la oxidación o mineralización, en este caso, de los cianuros. (Vanegas, 2004)
- b. Permite disminuir los costos de tratamiento de agua, tanto para descarga como recirculación, ya que es más eficiente, seguro y menos complejo que los sistemas de tratamientos biológicos. (Alfano, 1997)
- c. Destruye los contaminantes sin transportarlos a otro medio, no genera residuos y no requiere de neutralización posterior de algún compuesto luego de su utilización. Esta característica la convierte en una innovación en tecnologías limpias para el tratamiento de aguas. (Alfano, 1997).
- d. Su configuración es simple y se compone principalmente de una superficie donde se soporta el catalizador, un número determinado de tubos de luz UV para producir la reacción fotocatalítica y un contenedor cerrado que le da la forma de un reactor. (Londoño 2001).

- e. Los requisitos de energía son bajos y se produce una oxidación completa de los contaminantes hasta cianatos, 1000 veces menos tóxicos, CO₂ y Agua. (Doménech, 2001)
- f. Posee altas eficiencias de destrucción a temperatura ambiente y no requiere ningún aditivo químico. (Cerdá, 1977)

Cabe anotar entonces que la fotocatalisis, con todos sus beneficios, es una herramienta que puede ser de gran ayuda no solo para las industrias de galvanoplastia, sino para todas aquellas industrias que en sus procesos generan aguas residuales con productos orgánicos que representan una amenaza para el medio ambiente y requieren de un alto presupuesto para su buen manejo y disposición.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, los procesos de galvanoplastia de la industria de recubrimientos metálicos, cuyo objetivo primordial es depositar por medio de un proceso electrolítico una capa de zinc sobre las piezas metálicas, de manera que se obtenga una capa de recubrimiento que disminuya la posibilidad de oxidación, requiere inevitablemente de soluciones altamente concentradas de cianuro.

A medida que el proceso de galvanoplastia transcurre, la concentración de cianuro disminuye y hay un punto en el cual la concentración de cianuro es tal que la solución ha finalizado su vida útil dentro del proceso y debe ser desechada.

Otro de los procesos que utiliza grandes cantidades de cianuro, es el proceso de recuperación de metales preciosos de oro y plata a partir de yacimientos formados por rocas intrusivas de vetas de cuarzo, presentándose reacciones colaterales con los minerales asociados al oro, bastante complejas y tóxicas. Estas reacciones forman complejos con la mayoría de los metales presentes en estos minerales, tal es el

caso del hierro, cobre, arsénico, mercurio, antimonio, zinc, níquel, plomo entre otros. (Mesa, 1999).

El cianuro (CN⁻) es un anión que contiene carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple, que es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones, con metales pesados, es una sustancia altamente tóxica que puede absorberse por los tejidos con facilidad y es una de las sustancias peligrosas más reguladas en las descargas al ambiente por ser considerada como una sustancia de desecho peligrosa Clase – P por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) (Young, 1955).

Existen dos formas de tratar estas descargas al ambiente, bien sea por métodos tradicionales de separación, o bien sea por métodos de remediación. Los métodos tradicionales de separación, básicamente transfieren la sustancia tóxica de una corriente a otra por lo cual el problema de fondo persiste. Los métodos de remediación buscan por su parte degradar estas sustancias y transformarlas en otras no tóxicas o menos tóxicas. Actualmente existen muchos procesos de remediación de cianuro, la mayoría de ellos no tratan todos los derivados o complejos formados por el cianuro, son muy costosos o requieren tratamientos adicionales posteriores. La fotocatalisis con dióxido de titanio (TiO₂) puede ser un proceso de oxidación efectivo para los cianuros libres, tiocianatos y la mayoría de sus complejos con metales, además de ser un proceso económico que no necesita postratamientos adicionales (Young, 1995).

La fotodegradación del cianuro pretende oxidar la sustancia a CO₂ y H₂, sin embargo dependiendo de las condiciones de operación pueden obtenerse otros productos intermedios de la oxidación como cianatos (OCN⁻), que son unas mil veces menos tóxicos que el cianuro (ATSDR@, 1997) y que posteriormente se pueden oxidar por completo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la fotodegradación de soluciones acuosas de cianuro, empleando óxido de titanio en suspensión como catalizador y luz ultravioleta artificial y natural (solar), utilizando foto-reactores cilindro parabólico (CPC) y de tubos concéntricos (anular) a escala de laboratorio. La evaluación se realizará comparando la concentración inicial de cianuro contra la concentración final después del tratamiento.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que se cumpla el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la fotodegradación de las soluciones acuosas de cianuro, utilizando TiO₂ como catalizador y luz ultravioleta (artificial y solar), empleando los foto-reactores cilindro parabólico y el anular, midiendo la concentración inicial y final de cianuro mediante el método de electrodo selectivo para determinar el porcentaje de degradación.
- Construir y montar un foto-reactor anular en vidrio pirex a escala de laboratorio, que utilice luz U.V artificial y catalizador en suspensión.
- Evaluar el efecto del pH, concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno, en los procesos de foto-oxidación empleados.
- Analizar los resultados obtenidos de degradación de cianuro para los dos foto-reactores empleados.
- Determinar condiciones adecuadas (pH, tiempo de residencia en el reactor, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de catalizador) en el proceso de foto-oxidación.
- Determinar los parámetros cinéticos de la degradación con los dos foto-reactores utilizados.

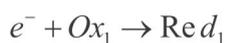
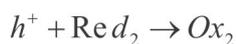
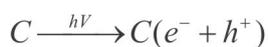
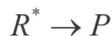
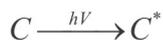
MARCO TEÓRICO

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta por un sólido, que es un semiconductor, de fotones de luz, (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) visible o UV, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor, E_{gap} . La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante la presencia de un catalizador. El catalizador activado por la absorción de luz, acelera el proceso interactuando con el reactivo a través de un estado excitado (C^*) o bien mediante la aparición de pares electrón – hueco, si el catalizador es un semiconductor ($e^- - h^+$). En este último caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. (Blanco, 2001).

Dentro de la fotocatalisis se tienen dos tipos de técnicas: Procesos heterogéneos, los cuales son mediados por un semiconductor como catalizador y los procesos homogéneos o procesos mediados por compuestos férricos, en donde el sistema es usado en una sola fase.

Descripción esquemática del proceso fotocatalítico



La especie que absorbe fotones (C) es activada y acelera el proceso interactuando con las otras especies en su nuevo estado de excitación (C^*). En el caso de los procesos heterogéneos, la interacción de un fotón produce la aparición de un electrón – hueco (e^- y h^+), y el catalizador usado será un semiconductor. En este caso los electrones excitados son transferidos a la especie reductora (Ox_1) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable (Red_2) la cual ocupa los espacios huecos.

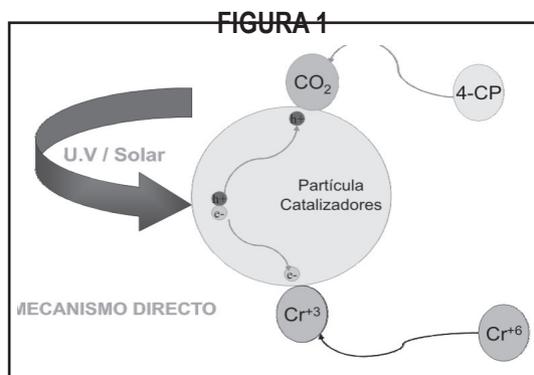
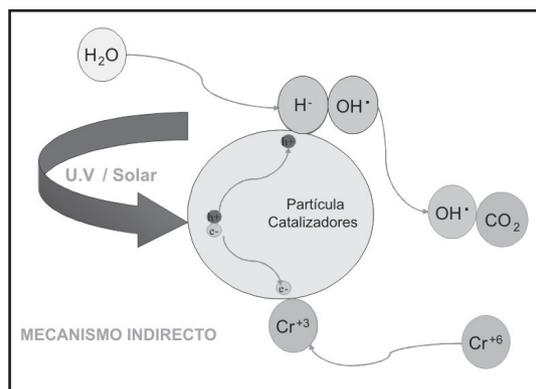


FIGURA 2
Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea



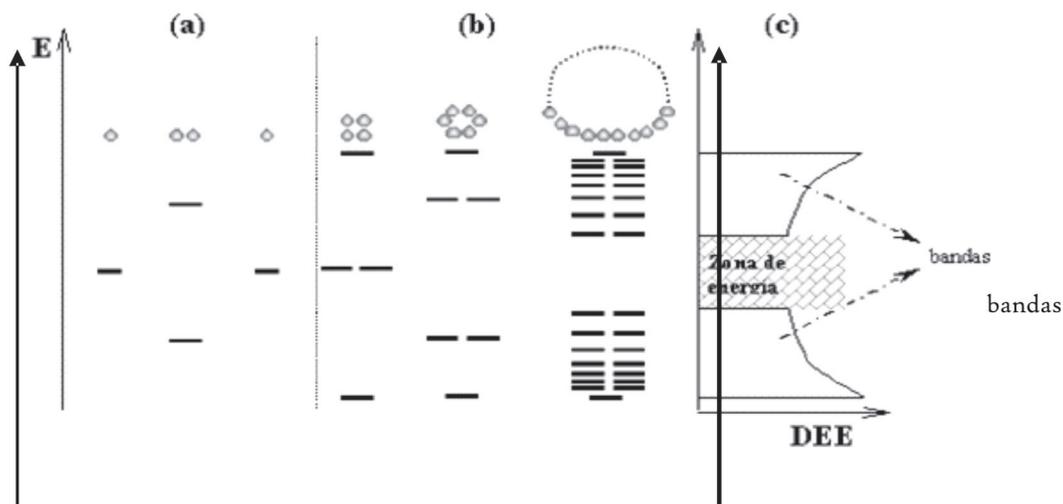
SEMICONDUCTORES

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red creando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay esta-

dos electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. (Casano, 1995; Huang, 1993). Las bandas pueden ser observadas en la Figura 3.

FIGURA 3

Bandas electrónicas resultantes del enlace entre átomos idénticos. a) orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos con un único orbital atómico, b) cadenas de 4, 6 y n átomos, c) densidad de estados energéticos para una cadena infinita de átomos. (Candal, 2001)



DIÓXIDO DE TITANIO

El TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y económico, además posee un *gap* de energía de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de $\lambda < 387$ nm, la cual puede ser aportada por la luz solar.

El TiO_2 se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo los dos últimos los más efectivos en tratamientos de aguas residuales (Blanco, 2001). La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos

para la adsorción y la catálisis. Las energías del gap son de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, no obstante los procesos oxidativos son similares.

Con el fin de que los resultados obtenidos en diferentes investigaciones sean reproducibles muchos investigadores han seleccionado una fuente particular de TiO_2 , el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica, el dióxido de titanio Degussa P-25 (éste es el utilizado en esta investigación), lo que hace que sea el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales (Hoffmann, 1995; Fernández, 1995; Mills, 1997). El producto es una mezcla de las fases cristalinas anatasa : rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2$ y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de $0.1 \mu\text{m}$ de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 V, respectivamente, a pH = 0.

Con la absorción de un fotón de longitud de energía mayor que la E_{gap} (3.2 eV) un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose un hueco en la primera.



Tanto el electrón promovido como el hueco pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas debido a que el hueco es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor (Ashcroft, 1976), el proceso es simulado en la Figuras 1 y 2. (Fernández-Ibañez, 2000).

PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS CON TiO_2

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxido-

reducción fotocatalítico, se presentan los más importantes.

TEMPERATURA Y pH

La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. El pH de las soluciones acuosas afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico (Blanco, 2001). Debe trabajarse a un pH diferente al punto de carga cero donde la superficie del óxido no está cargada. El punto de carga cero (isoelectrónico) del TiO_2 se encuentra alrededor de pH =7. (Hermann, 1999).

CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR

El proceso se mejora cuando el fotocatalizador posee una alta área superficial, una distribución de tamaño uniforme y forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna (Ashcroft, 1976).

CONCENTRACIÓN INICIAL DEL CONTAMINANTE

Las cinéticas de degradación fotocatalíticas siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato: (Arslan, 2000; Guillard, 1996).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = r = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right)$$

Donde k es la constante de velocidad de la reacción y K es la constante de adsorción del compuesto. Los valores de las constantes son influenciados por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de radiación, además de las propiedades de los compuestos involucrados.

INTENSIDAD DE LA LUZ

La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso. A partir de esta intensidad característica, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz debido a una mayor recombinación electrón-hueco (Legrini, 1993).

Lo anterior puede resumirse que en el proceso de degradación fotocatalítica de contaminantes influyen una serie de parámetros que van desde la naturaleza del catalizador, la configuración del foto-reactor, la fuente de luz empleada, hasta los procesos de adsorción del contaminante sobre el catalizador, que estarán afectados por las propiedades de éste.

FOTO-REACTOR

Con respecto a los materiales válidos para reactores de procesos de fotocatalisis, la necesidad de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación hace que las posibilidades de elección sean limitadas. Entre las posibles alternativas se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con una buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro ya que este absorbe UV). El cuarzo es también un material excelente pero muy costoso lo que lo invalida desde el punto de vista práctico.

La utilización de materiales plásticos puede ser una buena opción ya que existen diversos materiales (politetrafluoroetileno, etileno-tetrafluoroetileno, etilpropileno fluorado, materiales acrílicos, etc.) que pueden ser extruídos en forma tubular y poseen las características necesarias de transmisividad y resistencia térmica, así como el mantenimiento de

sus propiedades durante su uso a la intemperie. Sin embargo, una de sus principales desventajas es la necesidad de incrementar el espesor del material cuando se desea que el reactor soporte condiciones de presión medias o elevadas y el hecho de que las conexiones normalmente pueden soportar menos presión debido a la falta de rigidez del material. Esto puede suponer un problema cuando se desea impulsar el agua a través de colectores conectados en serie.

El vidrio es otro material alternativo para foto-reactores, el vidrio común no es adecuado ya que absorbe parte de la luz UV que llega al foto-reactor, debido al contenido de hierro. Por ello sólo resultan adecuados aquellos vidrios que poseen un bajo contenido en hierro, como es el caso del borosilicato (Pirex), otra alternativa sería el cuarzo, el inconveniente es el aspecto económico. (Rossetti, 1998).

DESCRIPCIÓN DEL CONTAMINANTE

El cianuro es un anión formado por cantidades unimolares de carbono y nitrógeno unidas por un enlace triple ($C\equiv N^-$). Sus principales formas del cianuro son el cianuro de hidrógeno (HCN), el cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de potasio (KCN). El cianuro puede encontrarse como un gas incoloro (HCN y ClCN) ó en forma de cristales (NaCN y KCN).

Los compuestos de cianuro en los cuales puede obtenerse como CN^- son clasificados como cianuros simples y cianuros complejos. Los simples son representados por la fórmula $A(CN)_x$, donde A es un elemento alcalino (sodio, potasio, amonio) o un metal, y x , la valencia de A, es el número de grupos CN. En soluciones acuosas de cianuros alcalinos simples, el grupo CN está presente como CN^- y HCN molecular, la proporción depende del pH y la constante de disociación para el HCN molecular

($pK_a \approx 9.2$). En la mayoría de las aguas naturales predomina el HCN. En soluciones de cianuros metálicos simples el grupo CN puede aparecer también en la forma de complejos aniónicos metal-cianuro de estabilidad variable. La mayoría de estos complejos simples son escasamente solubles o casi insolubles ($CuCN$, $AgCN$, $Zn(CN)_2$), pero estos, en presencia de cianuros alcalinos forman un variedad de complejos metal-cianuro altamente solubles (Greenberg, 1985).

Los cianuros metálicos alcalinos normalmente pueden ser representados por $AyM(CN)_x$. A representa el elemento alcalino presente, y el número de veces que aparece el elemento alcalino, M el metal pesado y x el número de grupos CN. La disociación inicial de cada uno de estos complejos de cianuro solubles producen un anión que es el radical $M(CN)_x$. Este puede disociar más adelante dependiendo de muchos factores, con la liberación de CN^- y la consecuente formación de HCN (Greenberg, 1985).

1. Toxicidad. La presencia de cianuros libres y complejos de cianuro en corrientes líquidas residuales industriales es un problema de mayor concernimiento debido a la bien conocida toxicidad de estas especies para los organismos vivos inclusive a valores de concentraciones muy bajos (Augugliaro, 1997). La toxicidad del cianuro libre es menor que la del HCN, el cual se forma por la hidrólisis del cianuro y es un riesgo potencial para la vida acuática debido a que la mayoría de los cuerpos de agua donde se disponen las corrientes residuales presentan un pH menor al pK_a del HCN molecular (<9.2), causando que el cianuro en la mayoría de los vertimientos se convierta en su forma más tóxica (Greenberg, 1985).

Cuando el cianuro entra al cuerpo se une a una importante enzima encargada de la oxigenación de los tejidos, la cual al estar unida al cianuro deja de funcionar causando que las células del cuerpo

mueran debido a la falta de oxígeno. La exposición a 300 ppm de cianuro de hidrógeno puede ser fatal en tan solo minutos. La ingestión o absorción a través de heridas de 100 a 250 mg de NaCN o KCN también puede llegar a ser fatal.

El cianuro se describe con un olor a "almendras amargas", pero no siempre emana un olor y no todas las personas pueden detectarlo (ATSDR@, 2004). En grandes cantidades el cianuro resulta ser muy nocivo para las personas. Exposiciones a altos niveles de cianuro en el aire por un período corto de tiempo se pueden derivar en daños cerebrales, del corazón, coma e inclusive la muerte. La exposición a bajos niveles de cianuro por largos períodos de tiempo se deriva en dificultades para respirar, ataques al corazón, vómito, convulsiones, cambios en la sangre, dolores de cabeza y agrandamiento de las glándulas tiroides. (MRF@, 2004).

2. Legislación. La resolución número 1074 del 28 de octubre de 1997 por la cual se establecen estándares ambientales en materia de vertimientos resuelve que todo vertimiento de residuos líquidos de 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 (Acercar@, 2004).

SOLUCIONES SINTÉTICAS DE CIANURO

Las soluciones sintéticas de cianuro, son soluciones preparadas en el laboratorio a partir de cianuro de sodio (NaCN). Para preparar una solución de 400 ppm se pesan 6.85 gramos de NaCN y se le adicionan a 9 litros de agua destilada y se agita hasta que la solución este completamente homogénea. Para la preparación se debe tener presente el grado de pureza del NaCN.

PROCESO DE GALVANIZADO

La técnica de galvanización comprende el conjunto de operaciones necesarias para poder recubrir la superficie de una pieza con una sustancia, generalmente metálica, con fines de protección, conservación o adorno.

Existen varios tipos de procedimientos para proteger al acero contra la corrosión. Uno de estos es la protección catódica, procedimiento basado en el contacto eléctrico de las piezas a proteger con un ánodo de zinc, en presencia de un electrolito. El electrolito utilizado es una solución salina de cianuro de sodio, por ser el cianuro una sustancia que se acompleja fácilmente con los metales, en estas condiciones el metal menos noble (ánodo de sacrificio de zinc) se disuelve lentamente, preservando del ataque corrosivo a la pieza de acero a la que está conectada.

El ciclo de trabajo para el recubrimiento metálico sobre objetos de metal comprende la preparación de la superficie (desengrase previo, decapado, enjuague y secado, desengrase químico y decapado pregalvánico) y el procedimiento fundamental de electrodeposición.

La electrodeposición se realiza en un recipiente lleno de una solución salina denominada electrolito. La corriente eléctrica atraviesa esta última por medio de dos láminas sumergidas parcialmente en el líquido, denominadas electrodos. La pieza a galvanizar, suspendida por varas, va dentro de la solución salina y entre los electrodos, de modo que está en el camino de la corriente que circula entre ellos. Se descompone el electrolito por efecto

de la corriente eléctrica, separándose del mismo las partículas metálicas que se desea fijar sobre la pieza a galvanizar, es decir, la galvanización es un fenómeno electroquímico provocado por la acción de una corriente eléctrica en un líquido conductor, produciendo la fijación sobre una pieza de partículas provenientes de dicho líquido.

Las aguas residuales galvánicas constituyen uno de los desechos industriales inorgánicos de gran poder contaminante por sus características tóxicas y corrosivas. La toxicidad se debe a las altas concentraciones de cianuros y de metales pesados. Además, su elevada alcalinidad confieren al desecho un fuerte poder corrosivo.

Se pueden agrupar estos desechos en dos categorías principales: desechos concentrados, que son periódicamente descartados de pequeños volúmenes y están constituidos por las soluciones desengrasantes, decapantes y los baños de electrodeposición agotados; y desechos diluidos, que son continuamente descartados de grandes volúmenes y están principalmente conformados por las aguas de enjuague del proceso.

Datos de un proceso típico de galvanizado de la industria de recubrimientos metálicos reportan la siguiente composición inicial del baño (Industria de recubrimientos metálicos, 2004):

Óxido de zinc: 42 g/L
 Cianuro de sodio: 87 g/L
 Hidróxido de sodio: 40 g/L
 Abrillantador: 2 ml/L
 Purificador: 1 ml/L

METODOLOGÍA

MATERIALES Y EQUIPOS

TABLA 1
Materiales empleados en el proyecto

Material	Marca	Presentación
Ácido acético	Representaciones DIVER Ltda	17M
Hidróxido de sodio	Representaciones DIVER Ltda	Escamas
Hidróxido de potasio	Representaciones DIVER Ltda	Escamas
Peróxido de hidrógeno	CARLO ERBA	30% m/m en agua
Corriente residual real	---	De la industria de recubrimientos metálicos

En la siguiente lista se resumen los equipos de laboratorio usados para el desarrollo del proyecto:

Foto-reactores (Ver numeral 5.3 para especificaciones).

Balanza Adventurer™ OHAUS con precisión de 0.01 g.

Plancha con agitador magnético CORNING.

pHmetro Ω Metrohm 744, resolución de 0.01.

Electrodo ión-selectivo de cianuro Monokrystal.

Electrodo de referencia Monokrystal.

Material volumétrico: balones volumétricos de 250 ml, pipetas volumétricas de 1, 5, 10 ml, beakers de 80 ml.

Otros: espátula, soporte universal, nuez sujetadora, varilla de vidrio para agitación, balde.

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN DEL CIANURO

1. 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 de 1mg/L; el método colorimétrico, aplicable para concentraciones de cianuro hasta el límite de 20 μ g/L o concentraciones mayores por dilución; y el método del electrodo ión-selectivo de cianuro, aplicable en el intervalo de 0.05 a 10 mg/L o concentraciones mayores por dilución (Greenberg, 1985). Dada la posibilidad de adquirir el electrodo ión-selectivo de cianuro, se seleccionó este método por ser el más práctico y de fácil manejo para el elevado número de muestras estimado del proyecto.

2. **Electrodo ión-selectivo de cianuro.** Se adquirió mediante importación el electrodo ión-selectivo de cianuro tipo 06-37, marca Monokrystaly, fabricado en la República Checa.

3. Datos técnicos.

TABLA 2
Datos técnicos del electrón ión-selectivo de cianuro

Dimensiones del electrodo	Diámetro 12mm, longitud 140mm
Rango de concentraciones indicado	10^{-2} a 10^{-6} M CN^-
Rango recomendado de operación	10^{-3} a 10^{-5} M CN^-
Rango de temperatura de uso	0 – 80° C
Resistencia eléctrica	Max. 1M Ω
Mínimo volumen medible de muestra	5 ml
Rango de pH	12 - 13

(Monokrystaly, 2004)

4. **Aplicaciones.** El electrodo ión-selectivo de cianuro puede ser usado como un electrodo selectivo dedetección 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 de el punto final de la titulación durante las titulaciones de cianuro (Monokrystaly, 2004).

5. Instrucciones de trabajo.

a. **Construcción de la gráfica de calibración.**
Para la aplicación del electrodo ión-selectivo de

cianuro se debe construir primero una curva de calibración, usando unas soluciones estándar de cianuro de potasio (5) de concentraciones 10^{-2} a 10^{-6} M. Una solución 10^{-2} M de cianuro de potasio será preparada pesando 0.6511 g de KCN por litro. Las demás soluciones estándar serán preparadas mediante la dilución correspondiente usando siempre solución 10^{-1} M de KOH (5.61 g KOH en 1 litro de agua destilada).

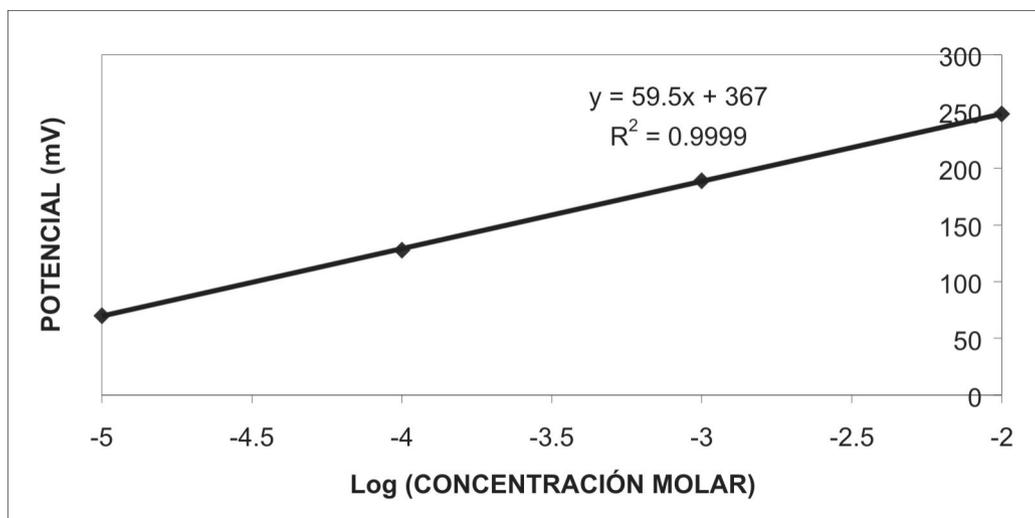
FIGURA 4
Electrodos ión-selectivo de cianuro y referencia Monokrystaly



El conjunto de soluciones estándar preparado, será medido mediante el electrodo ión-selectivo de cianuro y un electrodo referencia, en un dispositivo apropiado para la medida. La lectura de los valores de la fuerza electromotriz en mV de cada una de las soluciones estándar serán ubicadas en una gráfica semilogarítmica contra los datos de concentración o actividad de CN^- .

En el caso de la determinación de iones de cianuro en varias soluciones que contienen otras sustancias, se debe construir una gráfica de calibración con soluciones que contengan no sólo las concentraciones exactas de cianuro sino también cantidades aproximadas de todos los iones presentes en las muestras (Monokrystaly, 2004).

FIGURA 5
Curva de calibración para la determinación de cianuro



b. Mediciones. Las mediciones de una muestra desconocida son realizadas mediante la inmersión de los electrodos (ión-selectivo y referencia) en la solución y leyendo la fuerza electromotriz después de su total estabilización. Mediante la curva de calibración se obtendrá la concentración o actividad de los iones cianuro.

Se recomienda modificar el pH a 11 mediante la adición de hidróxido de potasio. A valores inferiores de pH, se formará ácido cianhídrico disminuyendo la concentración de iones de cianuro libre en las muestras y por ende los valores de fuerza electromotriz no corresponderán a la concentración total de cianuros.

El electrodo debe ser almacenado seco. Antes de cada aplicación las soluciones estándar deben ser medidas para obtener reproducibilidad de los resultados. Si durante el chequeo, el valor de la fuerza electromotriz de las soluciones estándar difiere de la gráfica de calibración, una nueva curva debe ser construida.

Cuando se miden muestras con varios contenidos de cianuro, el electrodo debe ser limpiado adecuadamente después de cada medición con agua destilada y secado (Monokrystaly, 2004).

c. Interferencias. El electrodo ión-selectivo de cianuro no presenta interferencias en presencia de cationes (con excepción de Ag^+ y Hg_2^{2+}) o aniones comunes como fluoruros, nitratos, carbonatos, sulfatos y fosfatos. Las constantes de selectividad para algunos aniones son:

TABLA 3
Constantes de selectividad del electrodo ión-selectivo de cianuro

Ion interferencia	$K_{s,i}$
Cl^-	10^{-5}
Br^-	10^{-2}
J^-	1
S^{2-}	No deben estar presentes

(Monokrystaly, 2004)

Los iones H^+ y la serie de cationes metálicos causan interferencias secundarias, y, además, se recomienda que las medidas sean ejecutadas en soluciones alcalinas, una determinación potenciométrica directa a pH por debajo de 11 estará influenciada por un error considerable.

d. Normalización del método. Se realizó la curva estándar de acuerdo con las indicaciones descritas en el manual del electrodo ión-selectivo de cianuro. Se determinaron los tiempos de estabilización de la lectura y se normalizaron los procedimientos para asegurar una lectura confiable y reproducible de la concentración de cianuro, de la siguiente forma:

- Se toman 50 ml de volumen para la lectura y se vierten en un beaker de 80 ml.
- Se agita con agitador magnético durante un minuto a 1000 rpm. Se suspende la agitación.
- Los electrodos, sujetados previamente, se introducen en el seno del líquido sin que toquen las paredes o el fondo del recipiente y se comienza a contabilizar el tiempo.
- Al cabo de 5 min. se toma la lectura en mV. Todas las medidas se toman por duplicado para evitar posibles errores.

FIGURA 6
Lectura de la concentración de cianuro



FOTO-REACTORES

Se utilizaron dos foto-reactores con geometrías diferentes, un foto-reactor cilindro parabólico compuesto (CPC) y el otro un foto-reactor de tubos concéntricos (anular), diseñados para la fotodegradación de compuestos orgánicos e inorgánicos. El catalizador utilizado fue el dióxido de titanio, TiO_2 , Degussa P25, el cual fue empleado en suspensión en la solución.

FOTO-REACTOR CPC

Foto-reactor que cuenta con una fuente de luz UV aportada por 8 lámparas germicidas (252 nm cada una) y una potencia de 30 W cada una, que iluminan su interior y es reflejada por una lámina cóncava de aluminio con un radio de 72.72 mm y un espesor de 3 mm. Posee 8 tubos de borosilicato de radio interior 20 mm, de radio exterior 24 mm y longitud 1026 mm, por donde circula el agua a tratar, los tubos están conectados por medio de dos codos y un niple de PVC en uno de sus lados y por dos "tes" y un niple en el otro para facilitar su limpieza. Su soporte estructural esta hecho de hierro con una tapa superior que impide la dispersión de la luz y que a su vez sirve como base para las lámparas UV. (Gil, 2003)

FIGURA 7
Foto-reactor CPC, empleado



Este reactor consta de dos zonas básicas:

Una primera zona de reacción o zona irradiada del reactor, la cual está compuesta por tubos de vidrio borosilicato de 1.0 m de longitud con un diámetro interno de 20 mm y un espesor de 4 mm. Estos tubos están ubicados en el foco de la parábola formada por la superficie reflectante. Los tubos están sujetos desde los extremos, de modo que se mantengan a una distancia constante de la lámina metálica. Esta zona también cuenta con ramificaciones laterales en los extremos de los tubos para procurar un fácil mantenimiento de los mismos.

La segunda zona es la de suministro de luz UV. Esta energía es producida naturalmente, energía solar o

artificialmente mediante lámparas UV halógenas de 30W de potencia. Las lámparas están ubicadas en la parte interna de la cubierta o tapa del reactor que se pone sobre la zona de reacción (Figura 8).

Las especificaciones de cada uno de los componentes que hacen parte del foto-reactor son:

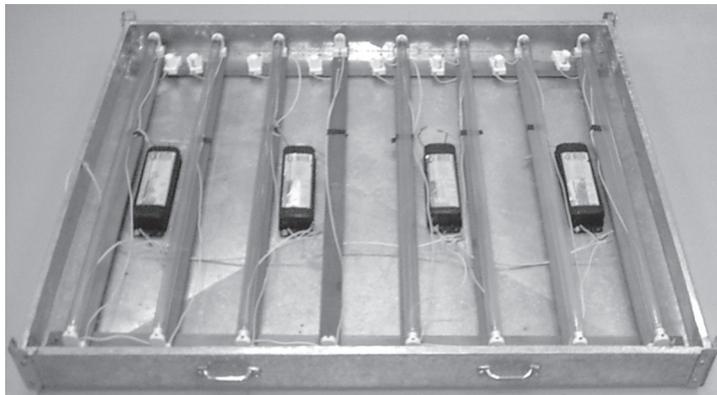
Zona de irradiación

Tipo de lámpara: Lámpara UVC halógena

Potencia consumida: 30 W/ lámpara

Longitud de onda irradiada: 252 nm (monocromática).

FIGURA 8.
Zona de irradiación de luz UV del foto-reactor CPC



Configuración zona de reacción:

Tipo de configuración: Cilindro parabólico compuesto

Material reflectante: Aluminio

Sistema de bombeo:

Clasificación: bomba centrífuga

Cabeza de presión: 11.8 ft

Potencia consumida: 0.132 KW

Sistema de suministro de oxígeno:

Dispositivo: Compresor

Fluido suministrado: Aire comprimido

Potencia consumida: 1.2 KW

Dispositivos auxiliares: Filtro, flujómetro, manómetro

Sistema de alimentación:

Tipo: Tanque plástico

Capacidad: 15 L

Material de construcción: Polipropileno

Tuberías y accesorios:

Todas las tuberías y accesorios son de PVC. Este material brinda una gran resistencia a la mayoría de los agentes químicos. También se utilizó un sistema de mangueras plásticas que transportan el fluido desde la bomba hasta la zona de reacción y luego lo retornan hasta el tanque de recirculación.

En la tabla 4 se muestran las especificaciones técnicas más importantes que caracterizan el foto-reactor empleado.

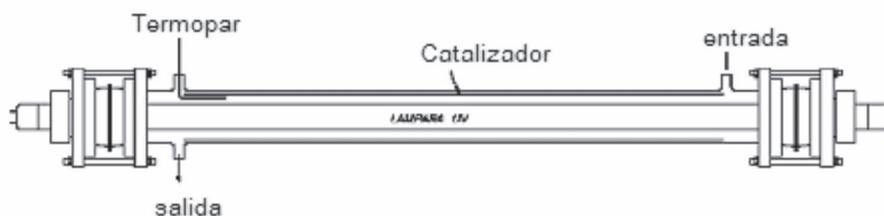
TABLA 4
Especificaciones técnicas del foto-reactor

Especificación	Valor
Cantidad total de tubos	8 tubos/módulo = 8 tubos
Longitud total de un tubo	L = 1000 mm
Longitud de tubo irradiada	L = 940 mm
Diámetro interno del tubo	$D_i = 20$ mm
Diámetro externo del tubo	$D_e = 24$ mm
Espesor del tubo	$\delta = 4$ mm
Reflectancia del aluminio (252 nm)	R = 92%
Área total irradiada en el módulo	$A_{\text{irrad}} = 0.6032$ m ²
Volumen total de los tubos (irradiado)	V = 2.5133 L
Caudal de operación	Q = 7.227 L/min
Volumen tratado por tanda	8 – 15 L / carga

FOTO-REACTOR DE TUBOS CONCÉNTRICOS O TUBULAR

En esta clase de reactores, dos cilindros coaxiales delimitan la zona de reacción mientras que la lámpara es puesta en el eje axial de simetría. Esta simple geometría permite un buen campo de radiación (Fernández, 1995; Mills, 1997; Ashcroft, 1976), y prácticamente todos los fotones emitidos por la lámpara alcanzan el medio reactante. El reactor es externamente rodeado por 4 lámparas, todas las lámparas son germicidas de longitud de onda 252 nm y tienen una potencia de 30 vatios, los tubos, interno y externos son de vidrio de borosilicato. Este reactor se utiliza industrialmente especialmente en el campo de la esterilización del agua, sin embargo, también puede utilizarse para procesos en fase gaseosa.

FIGURA 9
Reactor tubular para ensayos fotocatalíticos con lámparas UV.



MONTAJE Y PUESTA EN MARCHA DEL FOTO-REACTOR DE TUBOS CONCÉNTRICOS

1. Montaje del foto-reactor. El reactor propiamente dicho, refiriéndose a la parte tubular translúcida construida en borosilicato (Pyrex®), debía ser confinado dentro de un espacio delimitado por una superficie opaca (carcaza) que evitara el paso de la radiación UV hacia el exterior y además soportara el reactor, las demás fuentes de radiación UV y los accesorios de las conexiones eléctricas requeridas. El foto-reactor posee las siguientes partes, zona de reacción tubular en vidrio de borosilicato, la carcaza, cinco fuentes de radiación UV (a 254 nm 1 interior y 4 exteriores), las partes y conexiones eléctricas (balastos electrónicos, cables, sockets y contactores) , la bomba, tanque de alimentación y mangueras.

2. Foto-reactor. Se refiere a la parte del reactor, de forma anular de tubos concéntricos construida en vidrio de borosilicato por ser un material con alta transmitancia a la radiación UV y relativamente de bajo costo en comparación con otros materiales como el cuarzo. El foto-reactor consta de 2 tubos

concéntricos entre los cuales circula el fluido, el primero de menor diámetro en cuyo interior va una fuente de radiación UV y un segundo de mayor diámetro con dos orificios de entrada y salida del fluido; los tubos concéntricos están unidos con 2 tapones o cabezales a cada extremo con sus respectivos empaques y abrazaderas metálicas. Esta parte del foto-reactor, construida por ECOVILAB, fue diseñada por Edison Hernán Gil Pavas, profesor del Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT y director del GIPAB.

FIGURA 10
Detalle del cabezal, empaques y abrazaderas del foto-reactor

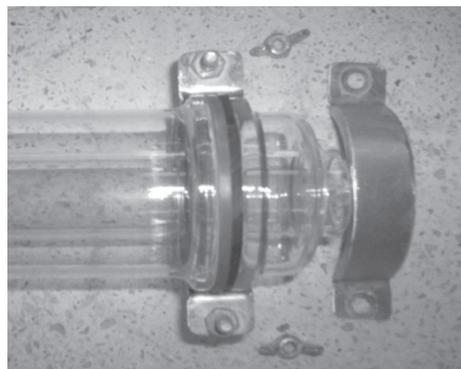
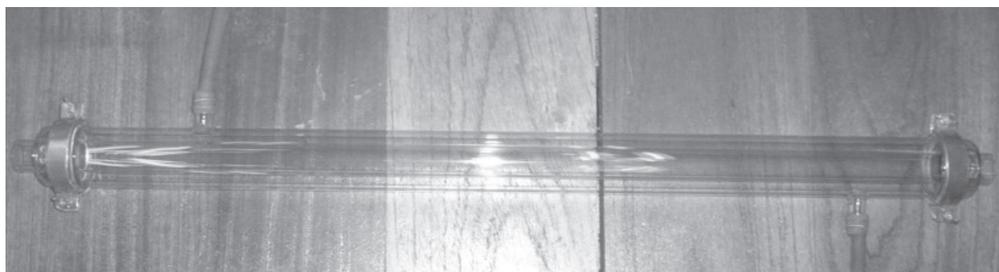
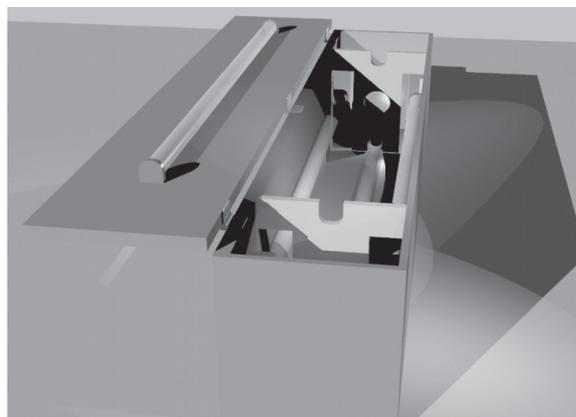


FIGURA 11
Foto-reactor construido en vidrio de borosilicato



3. Carcaza. La carcaza, de construcción propia, es un cajón cúbico opaco de 123.5 cm x 24 cm x 26.5 cm, espacio suficiente para alojar allí el foto-reactor, las fuentes de radiación y las partes eléctricas, construida en lámina de triplex de 12 mm de espesor, por su bajo costo y la facilidad de manejo del material. Cuenta con una tapa superior móvil dotada de bisagras para su fácil apertura y cierre, teniendo así acceso al interior de la carcaza; cuenta además con dos orificios para las mangueras de entrada del fluido al reactor y salida del mismo. La carcaza tiene una protección adicional de barniz transparente en su parte exterior y de pintura metalizada reflectiva en su interior, esta última con el fin de reflejar un poco la radiación que pueda dispersarse allí pero sin el ánimo de pretender concentrar la radiación.

FIGURA 12
Plano de la carcaza, soportes del foto-reactor y fuentes de radiación



4. Soportes. Están contruidos en el mismo material de la carcaza y van ubicados en el interior de la misma. Son dos láminas, para suspender y soportar el reactor anular en el centro del volumen de la carcaza simétricamente con respecto a las fuentes de radiación exteriores, el soporte del reactor se realiza en los cabezales de cada extremo. Estas láminas van ubicadas en unos rieles que permiten retirar hacia arriba con facilidad los soportes y el reactor anular del interior de la carcaza para efectos de limpieza, reparaciones, modificaciones al equipo, entre otros.

5. Fuentes de radiación UV. Son 5 fuentes de radiación UV artificiales, lámparas germicidas UV marca SYLVANIA, de 90 cm de longitud, 2.57 cm de diámetro, longitud de onda 254 nm y 30 W

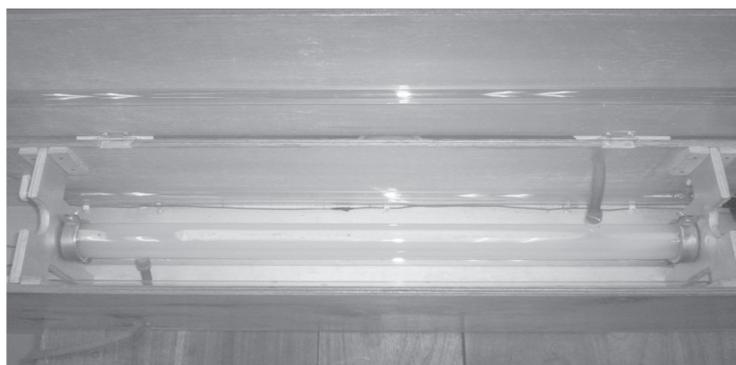
de potencia cada una. Una de ellas está ubicada en el tubo interior del reactor anular y las cuatro restantes están ubicadas en el centro de cada una de las caras interiores de la carcaza distribuidas a las 3, 6, 9 y 12 horas, respectivamente (ubicación horaria). La lámpara interior va soportada en el reactor anular mientras que las lámparas exteriores van soportadas en sockets fijos en las superficies interiores de la carcaza.

6. Partes eléctricas y conexiones. Las partes eléctricas constan de los balastos electrónicos marca BALLTRONICS, 2 balastos de 2 x 32 W (para las 4 lámparas exteriores) y un balasto de 1 x 32 W (para la lámpara del interior del reactor); sockets (2 por cada lámpara), que van fijos en el interior de la carcaza para soportar las lámparas exteriores

o móviles para la lámpara interior; dos suiches o contactores, para el encendido y apagado de las fuentes de radiación, uno para la lámpara interior y otro para las cuatro lámparas exteriores; y, por último, cables para las conexiones entre los sockets y los balastos electrónicos y una conexión para la alimentación del equipo de 110 V. Las lámparas no requieren “starters” debido al uso de balastos electrónicos. Todas las partes eléctricas están ubicadas dentro de la carcasa con excepción de los suiches y la conexión de alimentación de 110 V.

FIGURA 13**Detalle de la fuente de radiación interior****7. Bomba, tanque de alimentación y mangueras.**

Se utiliza una bomba centrífuga marca Little Giant Pump Co., modelo 2E-38N (115 V, 60 Hz, 1.7 A, 1 fase), térmicamente protegida. El tanque de alimentación es un recipiente plástico con tapa de 3 litros de capacidad, con un orificio lateral de succión y un acople al nivel de la altura de la bomba y dos orificios en la tapa (parte superior) para el retorno del fluido y para el control del proceso respectivamente. Las mangueras son flexibles de látex por su fácil manipulación e instalación en racores para manguera y cuentan con abrazaderas en las partes requeridas para evitar fugas y posibles accidentes durante la operación.

FIGURA 14**Bomba y tanque de alimentación al reactor****FIGURA 15****Montaje del foto-reactor**

8. Puesta en marcha del foto-reactor. Una vez instaladas todas las partes componentes del foto-reactor, se procedió a su puesta en marcha con el fin de chequear su correcto funcionamiento e identificar las posibles mejoras y modificaciones al equipo pertinentes antes de su operación para el proyecto.

9. Chequeo de fugas. Armado el reactor anular, se procedió a conectar una de las mangueras al servicio de acueducto disponible y se abrió completamente la válvula para obtener la mayor presión. Si hay fugas es necesario desarmar y armar nuevamente el reactor verificando el ajuste y adecuada posición de los empaques y las abrazaderas metálicas. Inicialmente se presentaron grandes fugas en el reactor por deficiencias en los empaques originales. Fue necesario reemplazar los empaques originales del equipo por unos de Neopreno fabricados a la medida para solucionar el problema de las fugas sin necesidad de tener que utilizar cualquier tipo de sellante o impermeabilizante que dificultaría posteriormente los procesos de armado, desarme y limpieza del reactor.

10. Chequeo de fuentes de radiación. Terminadas las conexiones eléctricas es necesario alimentar el sistema a 110 V, operar los suiches y chequear el voltaje de cada una de las fuentes para verificar su correcto funcionamiento (no es posible ver directamente de forma física la operación de las fuentes de radiación porque causa daño en los ojos).

11. Chequeo de operación de la bomba. Una vez llevada a cabo la instalación completa del equipo, se procede a operar la bomba para chequear su correcto funcionamiento. Se observa la capacidad de la bomba para vencer la cabeza, la regularidad y capacidad de flujo y el posible recalentamiento durante un período prolongado de operación. La bomba opera correctamente y no

presenta ninguna dificultad en cuanto a los requerimientos necesarios.

12. Cálculo de Reynolds. Se calcula el Reynolds para el caudal disponible y se comprueba que sea mayor a 3500 para asegurar flujo turbulento y evitar la decantación del catalizador.

13. Tiempo de residencia. Se calculó el tiempo de residencia para el caudal disponible. El tiempo de residencia es bastante reducido, sin embargo, no cobra mucha importancia en sistemas con recirculación.

PROCEDIMIENTOS DE OPERACIÓN

1. Preparación de la alimentación. La solución de cianuro (CN^-) procedente del efluente residual tiene una concentración de 400 ppm y pH muy cercano a 12 aproximadamente. Se toma un volumen de 3 litros y se agita con una varilla de vidrio para homogenizar la mezcla.

2. Procedimiento de carga. El procedimiento de adecuación del equipo y su procedimiento de carga se describen a continuación.

Según los parámetros del diseño de experimentos para cada caso, se adecua previamente el número de lámparas (potencia de radiación) en la carcasa y se introduce una de ellas en el tubo interior del reactor anular.

Se disponen cada uno de los soportes de forma que sujeten los cabezales del reactor en cada uno de los extremos, luego se introducen los soportes en los rieles de la carcasa, llevando el reactor al interior de la misma.

Una vez dispuesto el reactor dentro de la carcasa, se introducen las mangueras de entrada y salida del

fluido por los orificios de la carcaza para tal fin y se conectan a la descarga de la bomba y al retorno del tanque de alimentación respectivamente. Cabe aclarar que la entrada del fluido al reactor debe ser por la parte inferior y la salida por la parte superior para que el fluido ocupe todo el volumen dentro del mismo. Se conectan, además, los sockets móviles de la lámpara que se aloja en el tubo interior del reactor anular. Se cierra la tapa superior de la carcaza (siempre que el reactor esté operando la carcaza debe estar completamente cerrada para evitar accidentes con la radiación UV y daños en los ojos).

La solución preparada para la alimentación es descargada en el tanque de alimentación y se enciende la bomba para poner a recircular la solución, proceso que a la vez crea una agitación y homogenización de la mezcla .

Iniciado el proceso de recirculación se introduce el electrodo del pHmetro en el tanque de alimentación. Se ajusta el pH, según las condiciones del diseño de experimentos, con ácido acético 17 molar para no alterar demasiado el volumen total de la solución y evitar disminuir la concentración del contaminante. Se añaden igualmente el peróxido de hidrógeno y el dióxido de titanio en el tanque de alimentación, en las cantidades requeridas según sea el caso, para alcanzar las condiciones de operación para cada uno de los experimentos.

3. Procedimiento de operación y control del proceso. Alcanzadas las condiciones de operación, según sea el caso o experimento, se procede a la toma de la muestra. La toma de muestras se realiza siempre por duplicado, con una pipeta volumétrica se toman 5 ml de la solución directamente del tanque de alimentación, se introducen en un balón volumétrico de 50 ml y se afora con hidróxido de potasio (KOH) 0.1 M previamente preparado (dilución 1:10). Las muestras no se almacenan,

inmediatamente después de la toma de muestras se realiza la lectura de las mismas.

Durante el tiempo de operación hay una tendencia del pH a descender, por lo que se hace necesario un monitoreo y control permanente del pH de la solución para garantizar esta variable constante y mantenerla en el valor deseado, adicionando gotas de hidróxido de sodio (NaOH) muy concentrado cada vez que sea necesario. De igual forma hay un monitoreo constante de la temperatura del proceso pero no se ejerce ningún control sobre ella por no ser un parámetro relevante, sin embargo, no se alcanzan en ninguno de los casos temperaturas superiores a los 40° C.

Finalizado el tiempo de operación, se realiza la toma de muestra final de la misma forma como se realizó la toma de muestra inicial y se realiza la lectura inmediatamente después.

4. Procedimiento de limpieza del foto-reactor.

Una vez terminado el proceso de operación es necesario realizar el procedimiento de limpieza del reactor para un nuevo experimento.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

1. Superficie de respuesta. La metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables y el objetivo es optimizar esta respuesta. Es posible representar gráficamente la superficie de respuesta como una superficie sólida en un espacio tridimensional.

En la mayoría de los problemas de RSM, la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes se desconoce. El análisis de la superficie de respuesta puede interpretarse como el “ascenso a una loma”, donde la cima representa

el punto de la respuesta máxima o si el óptimo real es un punto de respuesta mínima se puede pensar en el "descenso hacia un valle". El objetivo eventual de la RSM consiste en determinar las condiciones de operación óptima para un sistema, o determinar la región del espacio de los factores en la que se satisfacen las condiciones de operación (Montgomery, 1991).

2. Variables de entrada. Se eligieron 4 variables para el diseño de experimento: pH, concentración de catalizador, concentración de peróxido de hidrógeno y potencia de radiación, con base en los parámetros más influyentes dentro del proceso fotocatalítico. El tiempo de recirculación fue fijado en un valor constante de 2 horas.

3. pH. A pesar de que el TiO_2 es un anfótero y funciona adecuada y eficientemente a pH neutros, el rango de operación para el caso de estudio fue seleccionado entre 9.5 y 11.5. Investigaciones previas reportan una mejora del proceso a pH bajos, sin embargo, cualquier cambio a un pH menor de 9.3 en presencia de iones de cianuro no puede ser determinado debido a la posibilidad de volatilización del cianuro la cual afecta el proceso y no se estuviera fotodegradando sino enviando al ambiente (Chiang, Amal y Tran, 2003).

4. Concentración de catalizador. Publicaciones de investigaciones previas reportan concentraciones de catalizador desde cientos de mg/L hasta 1 ó 2 g/L, que varían dependiendo del diseño del fotoreactor, contaminante a degradar y la potencia de radiación (Chiang, Amal y Tran, 2003; Augugliaro *et al.*, 1999). Con base en experimentos preliminares, se determinó un intervalo de operación entre 0.05 g/L y 0.5 g/L, debido al apantallamiento óptico que se producía a concentraciones mayores y dadas las condiciones de potencia de radiación del diseño del caso de estudio.

5. Potencia de radiación. La variación de la potencia de radiación se refiere a la variación de la intensidad de la radiación o variación del número de fuentes de radiación a una distancia fija (variación de la cantidad de lumen). La bibliografía reporta investigaciones con una gran diversidad en cuanto a la potencia utilizada en los fotoreactores, sin embargo, en el caso de estudio la potencia es un parámetro limitante del diseño y sólo se puede variar en el intervalo de 30W – 150W. Por considerar 30W una potencia de radiación muy baja que no alcanza a dar resultados considerables en los tiempos de operación estimados, el intervalo de potencia de radiación se estableció entre 90W y 150W.

6. Concentración de peróxido de hidrógeno.

Según reportes bibliográficos se requieren diversas concentraciones de H_2O_2 , dependiendo del contaminante a tratar. Hay que tener en cuenta que a altas concentraciones de H_2O_2 se producen reacciones competitivas con un efecto inhibitorio (Domènech *et al.*, 2004). Se elige el intervalo de operación de 1 a 2 ml/L de peróxido de hidrógeno para el caso de estudio, por tratarse de un agente coayudante del proceso.

7. Variable de respuesta. La variable de respuesta es el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro. El objetivo del diseño es maximizar esta variable de respuesta en el intervalo estimado de las variables de entrada.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS SOLUCIONES REALES FOTO-REACTOR TUBULAR

1. Experimentos preliminares. Se realizan algunos experimentos previos con el fin de determinar algunos efectos importantes de las diferentes variables. Se realiza un experimento sin luz, sin catalizador y sin agentes oxidantes en

el límite inferior del intervalo de pH para comprobar si el contaminante es volatilizado a estas condiciones, sin obtener reducción del contaminante. Igualmente, se realizan pruebas a la corriente residual real con sólo catalizador y solo luz para comprobar los efectos de adsorción o fotólisis directa respectivamente, sin obtener reducción del contaminante.

2. Diseño de experimentos utilizando el Software Statgraphics Plus 5.0.

TABLA 5
Resumen del diseño de experimentos

Clase	Superficie de respuesta
Nombre	Diseño compuesto Drapper-Lin small
Características	Cara centrada
Número de factores experimentales	4
Número de respuestas	1
Número de ensayos	36
Número de bloques	2

(Statgraphics, 2004)

Resulta necesario, para el caso de estudio, fijar un valor para algunas variables no incluidas en el diseño de experimentos así: una concentración inicial de 400 ppm de cianuro (mg/L CN^-) y un tiempo de recirculación de 2 horas para todos los experimentos.

TABLA 6
Resumen de las variables del diseño

Factor	Bajo	Alto	Unidades
pH	9.5	11.5	
Potencia	90	150	W
H_2O_2	1	2	ml/L
TiO_2	0.05	0.5	gr/L
Reducción de CN^- (respuesta)	---	---	%

(Statgraphics, 2004)

TABLA 7
Bloque de experimentos

pH	TiO ₂ (g/L)	Potencia (W)	H ₂ O ₂ (ml/L)
9,5	0,5	90	2
11,5	0,05	90	2
10,5	0,275	90	1,5
10,5	0,275	120	1
11,5	0,275	120	1,5
11,5	0,5	90	1
9,5	0,05	90	1
9,5	0,5	150	2
9,5	0,05	150	1
9,5	0,275	120	1,5
10,5	0,5	120	1,5
10,5	0,275	150	1,5
10,5	0,275	120	1,5
11,5	0,05	150	2
10,5	0,275	120	2
11,5	0,5	150	1
10,5	0,05	120	1,5
10,5	0,275	120	1,5

(Statgraphics, 2004)

3. Experimentos para el estudio cinético.

Halladas las condiciones óptimas del proceso se procede a realizar un experimento con dichas condiciones para determinar los parámetros cinéticos de la reacción. Este experimento se realiza partiendo de la misma concentración inicial de CN⁻ (400 ppm), con el fin de determinar la variación de la concentración con el tiempo hasta obtener una degradación de la concentración de cianuro satisfactoria.

Adicionalmente se realizan experimentos particulares de peroxidación fotolítica y fotocátalisis

heterogénea con peróxido de hidrógeno y oxígeno (UV/TiO₂/H₂O₂/O₂) para determinar la participación en el proceso de cada uno de estos agentes y evaluar posibles mejoras al proceso optimizado.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

FOTO-REACTOR TUBULAR

Los datos obtenidos de porcentaje de degradación de cianuro en los ensayos del diseño de experimentos (Statgraphics, 2004) se resumen en la Tabla 8.

TABLA 8
Resultados de la variable de respuesta

Bloque	pH	TiO ₂ (g/L)	Potencia (W)	H ₂ O ₂ (ml/L)	(%)Reducción CN ⁻	(%)Reducción Replica CN ⁻
1	9,5	0,5	90	2	44,04	46,16
1	11,5	0,05	90	2	20,72	17,59
1	10,5	0,275	90	1,5	30,76	33,39
1	10,5	0,275	120	1	22,24	28,03
1	11,5	0,275	120	1,5	17,59	15,98
1	11,5	0,5	90	1	9,22	10,96
1	9,5	0,05	90	1	40,16	42,94
1	9,5	0,5	150	2	46,16	50,17
1	9,5	0,05	150	1	67,45	64,14
1	9,5	0,275	120	1,5	69,87	61,25
1	10,5	0,5	120	1,5	41,82	38,35
1	10,5	0,275	150	1,5	52,06	50,17
1	10,5	0,275	120	1,5	47,19	44,04
1	11,5	0,05	150	2	28,03	25,19
1	10,5	0,275	120	2	52,98	48,20
1	11,5	0,5	150	1	15,98	10,96
1	10,5	0,05	120	1,5	45,11	40,69
1	10,5	0,275	120	1,5	44,03	39,53

Por otro lado, la Tabla 9 muestra el análisis de varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos para la variable de respuesta del diseño de experimentos.

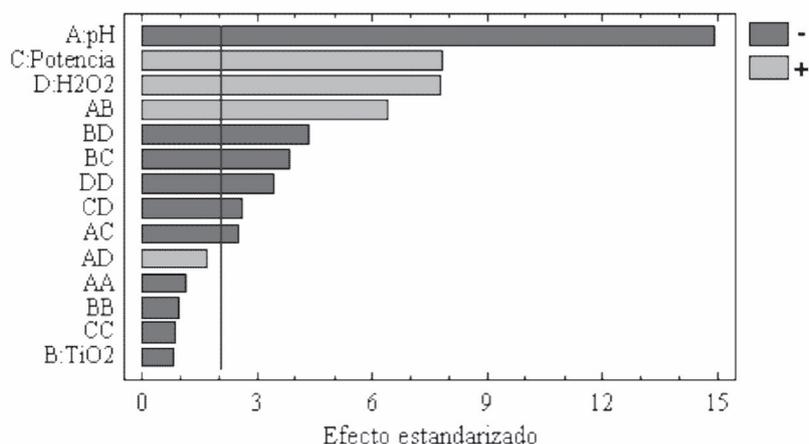
TABLA 9
Análisis de varianza

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
A: pH	2379.00	1	2379.00	223.02	0.0000
B: TiO ₂	7.92	1	7.92	0.74	0.3990
C: Potencia	654.03	1	654.03	61.31	0.0000
D: H ₂ O ₂	647.96	1	647.96	30.74	0.0000
AA	14.69	1	14.69	1.38	0.2543
AB	438.94	1	438.94	41.15	0.0000
AC	67.86	1	67.86	6.36	0.0203
AD	31.31	1	31.31	2.94	0.1021
BB	9.70	1	9.70	0.91	0.3517
BC	159.45	1	159.45	14.95	0.0010
BD	203.62	1	203.62	19.09	0.0003
CC	8.32	1	8.32	0.78	0.3877
CD	73.14	1	73.14	6.86	0.0165
DD	127.02	1	127.02	11.91	0.0025
Bloques	21.27	1	21.27	1.99	0.1733
Error total	213.35	20	213.35		
Total (corr.)	9436.47	35			
R² = 97.7391% R² (ajustado para los grados de libertad) = 96.2319%					

(Statgraphics,2004)

El análisis de varianza indica los parámetros más influyentes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%, es decir, con un error máximo permisible del 5%. Todos aquellos factores o interacciones entre los mismos que obtengan un valor $P < 0.05$ (última columna de la Tabla 9) serán considerados como los más relevantes en el proceso para obtener la máxima degradación en la concentración de cianuro: A, C, D, AD, AC, BC, BD, CD y DD. un excelente ajuste, se obtiene una alta correlación (valor de R^2) de 97.74% lo cual indica que el modelo explica el 97.74% de las variaciones en el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro y se minimizan las posibles causas de error a un 2.26% restante.

FIGURA 16
Diagrama de Pareto estandarizado por la reducción de cianuro (Statgraphics, 2004)



El diagrama de Pareto, mostrado en la Figura 16, es una representación gráfica del análisis de varianza donde igualmente se observan los factores más influyentes, en su respectivo orden, sobre el proceso de reducción de la concentración de cianuro. Los efectos de color oscuro (-) son inversamente proporcionales a la variable de respuesta (% degradación de la concentración de CN^-), mientras que los de color claro (+) son efectos directamente proporcionales a la variable de respuesta. El diagrama incluye una línea vertical cuya ubicación depende del intervalo de confianza determinado (95% para el caso de estudio). Todo efecto que sobrepase la línea será de considerable significancia para el proceso. Del diagrama se observa claramente que los factores más influyentes sobre el proceso son, en su orden, pH, potencia de radiación, concentración de H_2O_2 e interacciones pH- TiO_2 , $TiO_2-H_2O_2$, etc. Esto indica que un cambio en el pH tendrá un efecto más relevante que cualquier otro cambio de otra variable, por lo cual es la variable de mayor importancia en el control del proceso. Factores como la concentración de TiO_2 y algunas otras interacciones son fuentes de variación insignificantes para el proceso de degradación de cianuro.

El pH es la variable más significativa del proceso presentando excelentes resultados a valores bajos del intervalo de estudio. De acuerdo a los reportes bibliográficos para procesos fotocatalíticos a menor pH se presentan mayores eficiencias de degradación de contaminantes, sin embargo, limitaciones de tipo químico como la formación de especies volátiles del contaminante no permiten una disminución mayor del pH en el proceso. De igual forma, el aumento en la intensidad de la radiación y en la concentración de peróxido de hidrógeno aumentan las condiciones oxidativas lo cual se refleja en una mayor degradación del contaminante.

En las siguientes figuras, se ilustran por separado los efectos de las posibles interacciones entre las variables de entrada del diseño de experimentos. La relevancia que cobran ciertas interacciones entre las variables, indican que este es un proceso complejo y que el efecto de una variable sobre la reducción de la concentración del contaminante dependerá a su vez, en mayor o menor grado, de los valores que tomen las otras variables del proceso. La interacción más relevante para el proceso es pH - TiO_2 . A medida que aumenta el pH se produce un efecto

negativo en la variable de respuesta cualquiera sea la concentración de catalizador, pero es más sensible el efecto del pH sobre la variable de respuesta a bajas concentraciones de TiO_2 (Figura 17).

Un comportamiento muy similar presentan las interacciones pH-potencia (Figura 18) y pH- H_2O_2 (Figura 19), al aumentar el pH se produce un efecto negativo sobre la variable de respuesta cualquiera sea el valor de la potencia de radiación o de la concentración de H_2O_2 respectivamente, presentándose en ambos casos una sensibilidad similar a valores altos y bajos.

En el caso de las interacciones TiO_2 -potencia (Figura 20) y TiO_2 - H_2O_2 (Figura 21), se presenta un comportamiento muy similar. A valores elevados de potencia de radiación o de concentración de H_2O_2 , el aumento de la concentración de catalizador provoca un efecto negativo sobre la variable de respuesta. A valores bajos de potencia o de concentración de H_2O_2 , un aumento en la concentración de catalizador produce un efecto positivo sobre la variable de respuesta aumentando el porcentaje de reducción del cianuro. Estas dos interacciones son también relevantes e importantes en el proceso debido a que dependiendo del valor de una de las variables el efecto de la otra es directa o inversamente proporcional a la reducción de la concentración del contaminante.

FIGURA 17
Efecto de la interacción pH- TiO_2

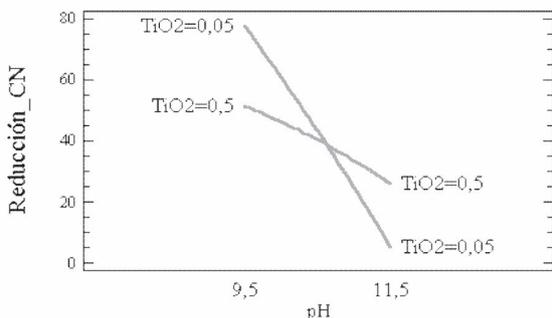


FIGURA 18
Efecto de la interacción pH-potencia
(Statgraphics, 2004)

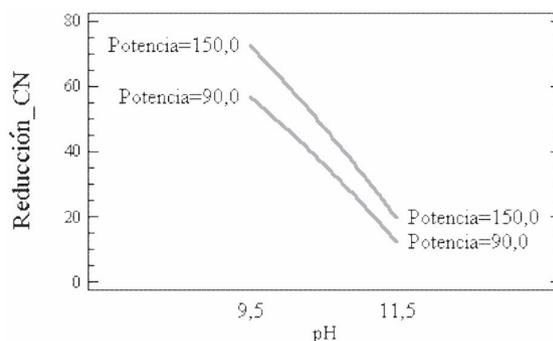


FIGURA 19
Efecto de la interacción pH- H_2O_2
(Statgraphics, 2004)

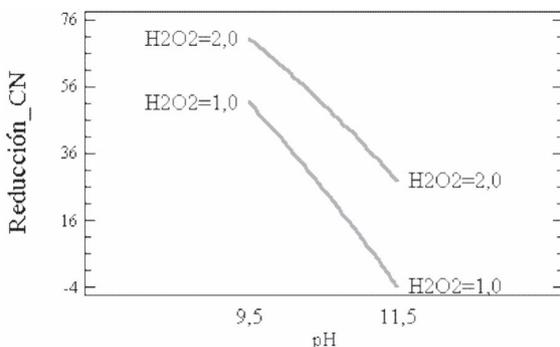
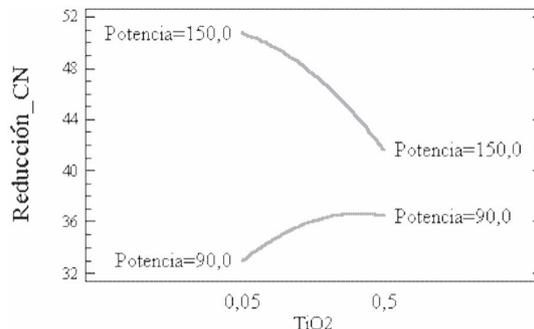


FIGURA 20
Efecto de la interacción TiO_2
(Statgraphics, 2004)



Por último, no importando cual sea la concentración de H_2O_2 , el aumento de la potencia produce un efecto positivo sobre la variable de respuesta (Figura 22), en cuanto al efecto de la interacción potencia- H_2O_2 .

FIGURA 21
Efecto de la interacción TiO_2 - H_2O_2
(Statgraphics, 2004)

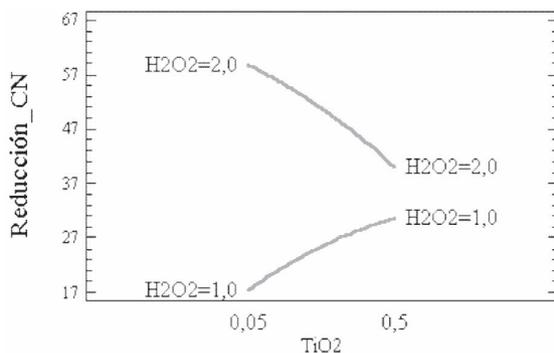
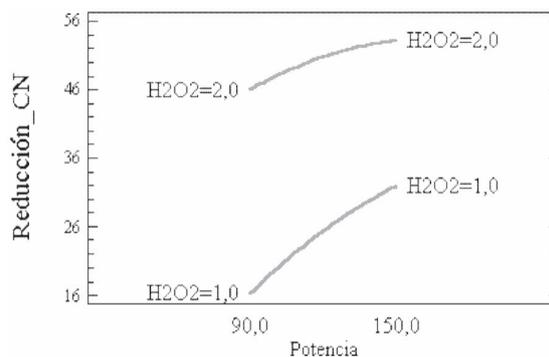


FIGURA 22
Efecto de la interacción potencia- H_2O_2
(Statgraphics, 2004)



Mediante el modelo se puede optimizar la variable de respuesta, para este caso, maximizando el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro. La Tabla 10, resume los valores de los parámetros hallados por el modelo para obtener el máximo porcentaje de reducción de la concentración de cianuro.

TABLA 10
Optimización del proceso

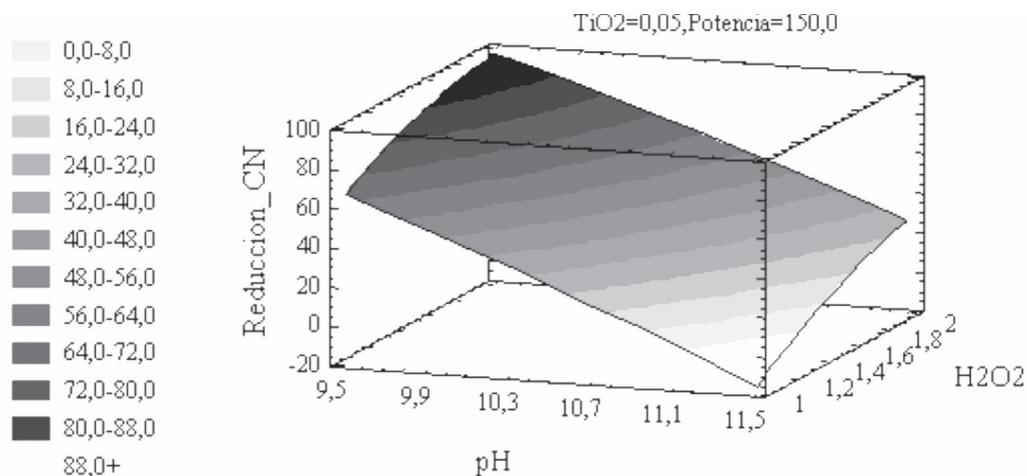
Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	9.5	11.5	9.51
TiO_2 (g/L)	0.05	0.5	0.05
Potencia (W)	90	150	150
H_2O_2 (ml/L)	1	2	1.99

(Statgraphics, 2004)

Los valores óptimos para la maximización de la variable de respuesta se hallan dentro del intervalo determinado previamente para el diseño de experimentos. No es posible hablar de un óptimo estricto o global, sino de un óptimo local dentro del intervalo de estudio de las variables previamente establecidos.

En la Figura 23, se muestra gráficamente la superficie de respuesta obtenida mediante el modelo. Es posible elegir dos de las variables de entrada como parámetros del gráfico (*eje x y eje y*) y una tercera dimensión que sería la variable de respuesta misma (*eje z*). A las demás variables de entrada es necesario asignarles un valor constante, que para efectos de maximizar la variable de respuesta deben ser asignados los valores dados por la optimización del proceso. En este caso se asignan como parámetros del gráfico el pH, la concentración de peróxido de hidrógeno y el porcentaje de reducción del cianuro (variable de respuesta), a las otras variables de entrada, potencia y concentración de catalizador, se les asignan los valores óptimos hallados por el modelo, 150W y 0.05 g/L respectivamente.

FIGURA 23
Superficie de respuesta. (Statgraphics, 2004)



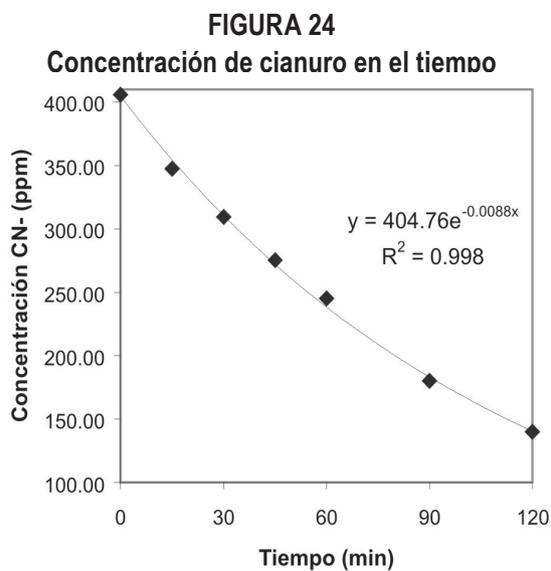
En la superficie de respuesta (Figura 23) se muestran a su vez diferentes contornos, cada uno de ellos corresponde a un rango de porcentaje de reducción en la concentración obtenida pronosticado por el modelo e ilustran la forma en que este responde a las variaciones de los valores de los parámetros del diseño de experimentos. La superficie muestra una superficie en ascenso, con formas poco complejas, sin curvaturas pronunciadas; pronostica una posible reducción de la concentración del cianuro del orden de 80 a 88% para el proceso optimizado, partiendo de una concentración inicial de 400 ppm de CN⁻.

Para hallar los parámetros cinéticos de la fotodegradación del cianuro se realiza un ensayo a las condiciones óptimas halladas mediante el diseño de experimentos, monitoreando la concentración de cianuro y su porcentaje de degradación en el tiempo. La Tabla 11, resume la variación en la concentración de cianuro para diferentes intervalos de tiempo durante 2 horas de recirculación.

TABLA 11
Variación de la concentración de cianuro con el tiempo

Tiempo (min)	Concentración CN ⁻ (ppm)	% Reducción CN ⁻
0	405,74	0,00
15	347,56	14,34
30	309,46	23,73
45	275,54	32,09
60	245,34	39,53
90	180,02	55,63
120	139,98	65,50

El comportamiento de la concentración de cianuro en el tiempo muestra una tendencia exponencial (Figura 24) con una alta correlación de 0.998 que respalda el excelente ajuste del modelo. Este comportamiento ha sido reportado previamente en la literatura para la degradación de cianuro, investigaciones realizadas reportan un ajuste al modelo Langmuir-Hinshelwood dada la naturaleza del mecanismo de fotoreacción (Augugliaro *et al.*, 1997).



El modelo Langmuir-Hinshelwood predice el comportamiento de la velocidad de reacción con la siguiente ecuación:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKC}{KC+1}$$

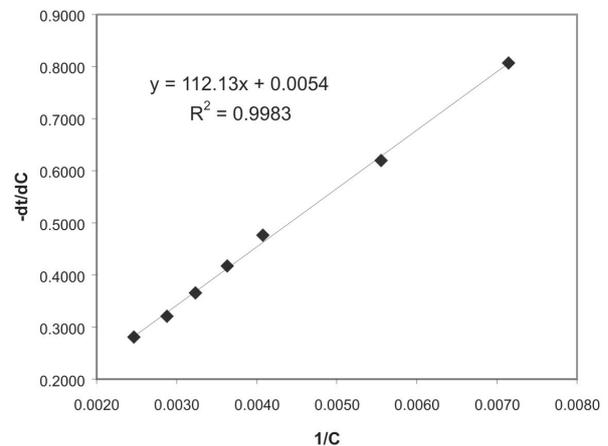
Velocidad de reacción del modelo
Langmuir-Hinshelwood

Donde k representa la constante cinética de la reacción, K la constante de equilibrio de adsorción de cianuro y C la concentración de cianuro (Augugliaro *et al.*, 1997). Esta ecuación puede ser linealizada para ajustar los datos experimentales al modelo y encontrar sus respectivas constantes.

$$-\frac{dt}{dc} = \frac{1}{k} * \frac{1}{C} + \frac{1}{kK}$$

Linealización del modelo
Langmuir-Hinshelwood

FIGURA 25
Modelo Langmuir-Hinshelwood



Los datos experimentales muestran una alta correlación de 0.9983 a este modelo que determina la confiabilidad de los valores de las constantes de velocidad y adsorción determinados a partir de esta ecuación.

$$y = mx + b$$

$$m = 1/kK$$

$$b = 1/k$$

$$k = 1/b$$

$$K = b/m$$

En la Tabla 12, se muestran los valores hallados mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood para los parámetros cinéticos del proceso de fotodegradación.

TABLA 12
Parámetros cinéticos del proceso de fotodegradación

Constante cinética (<i>k</i>)	185.19 mg L ⁻¹ min ⁻¹
Constante de adsorción (<i>K</i>)	4.82E-5 L mg ⁻¹

Prolongando el tiempo de recirculación por más de 2 horas en el experimento anterior, se descubre una disminución en la velocidad del proceso de degradación y una estabilización en la concentración de cianuro al cabo de 4 horas. Por estas razones, se decide realizar un nuevo experimento con un tiempo de recirculación mayor y con re-inyección de peróxido de hidrógeno al proceso a intervalos de 2 horas. Con la modificación del proceso se obtiene una reducción del contaminante de un 97.37% al cabo de 4 horas..

TABLA 13
Variación de la concentración de cianuro con re-inyección de H₂O₂

Tiempo (min)	Concentración CN ⁻ (ppm)	% Reducción CN ⁻
0	405,74	0,00
15	347,56	14,34
30	309,46	23,73
45	275,54	32,09
60	245,34	39,53
90	180,02	55,63
120	139,98	65,50
150	89,70	77,89
180	41,37	89,80
210	21,43	94,72
240	10,68	97,37

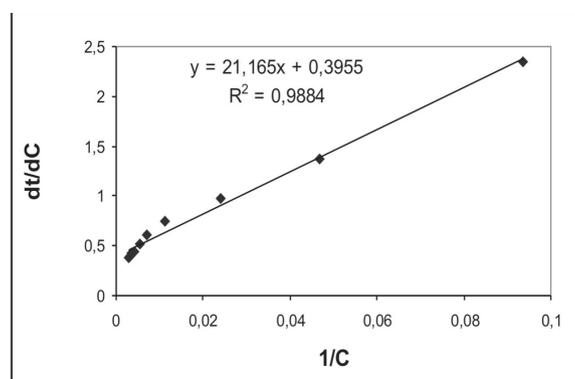
En la Tabla 13, se muestran los resultados obtenidos en el experimento, las filas resaltadas representan los tiempos en los cuales se realiza la inyección de H₂O₂.

Los datos obtenidos durante un tiempo de recirculación de 4 horas con re-inyección de H₂O₂ se ajustan nuevamente al modelo Langmuir-Hinshelwood, con una correlación de 0.9884 (Figura 26). Mediante el modelo se hallan nuevamente los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 14.

TABLA 14
Parámetros cinéticos en 4 h con re-inyección de H₂O₂

Constante cinética (<i>k</i>)	2.53 mg L ⁻¹ min ⁻¹
Constante de adsorción (<i>K</i>)	0.0187 L mg ⁻¹

FIGURA 26
Modelo Langmuir-Hinshelwood en 4 h con re-inyección



De igual forma se realiza un seguimiento de la concentración de cianuro a condiciones óptimas adicionando oxígeno para evaluar un posible efecto sobre la variable de respuesta. Los datos obtenidos durante un período de 2 horas de recirculación con adición de O_2 se muestran en la Tabla 15.

TABLA 15
Variación de la concentración de cianuro con adición de O_2

Tiempo (min)	Concentración CN^- (ppm)	% Reducción CN^-
0	397,97	0,00
15	309,46	22,24
30	275,54	30,76
45	255,02	35,92
60	227,06	42,94
90	176,57	55,63
120	137,30	65,50

Finalmente se realizan pruebas a las condiciones óptimas para observar el efecto de cada variable por separado. Los resultados de las pruebas experimentales se muestran comparativamente en la Tabla 16, estos datos se grafican en la figura 27 para facilitar su visualización.

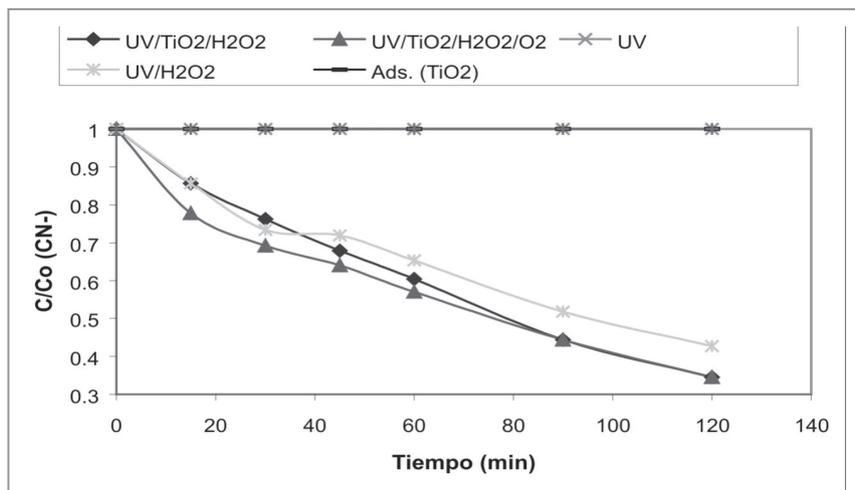
TABLA 16
Comparación del % de reducción de cianuro para diferentes casos

Tiempo (min)	Ads. TiO_2	UV	UV/ H_2O_2	UV/ TiO_2/H_2O_2	UV/ $TiO_2/H_2O_2/O_2$
0	0	0	0	0	0
15	0	0	14	14,34	22,24
30	0	0	26,63	23,73	30,76
45	0	0	28,03	32,09	35,92
60	0	0	34,67	39,53	42,94
90	0	0	48,21	55,63	55,63
120	0	0	57,32	65,50	65,50

TABLA 17
Comparación de la relación C/Co de cianuro para diferentes casos

Tiempo (min)	Ads. TiO ₂	UV	UV/H ₂ O ₂	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /O ₂
0	1	1	1	1	1
15	1	1	0,86	0,86	0,78
30	1	1	0,73	0,76	0,69
45	1	1	0,72	0,68	0,64
60	1	1	0,65	0,60	0,57
90	1	1	0,52	0,44	0,44
120	1	1	0.43	0.34	0.34

FIGURA 27
Comparación de la relación C/Co de cianuro para diferentes casos



En casos comparativos se observa con claridad que la fotólisis (sólo UV) y la adsorción (sólo TiO₂) no presentan degradación del contaminante y se observa una línea constante. Para los casos de peroxidación fotocatalítica UV/H₂O₂ y fotocatalisis heterogénea con agentes coayudantes UV/TiO₂/H₂O₂ y UV/TiO₂/H₂O₂/O₂ se observa una reducción significativa por la oxidación parcial del cianuro presente en la corriente residual.

FOTO-REACTOR CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)

Los ensayos se realizaron con luz artificial (lámparas) y luz solar, con soluciones sintéticas y efluentes de la industria de galvanizado.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Se seleccionó el diseño de experimentos factorial de tres niveles, para la realización de cada una de los experimentos y así determinar cuales son los factores fundamentales en el proceso, éste diseño permite inspeccionar la respuesta para cierta zona de factores y sus niveles de interés, evaluando la sensibilidad de estos en el tratamiento. Para la determinación de los niveles se fija un nivel máximo y un nivel mínimo, y el programa Statgraphics versión 5.0 se encarga aleatoriamente de dar el nivel intermedio para cada una de las variables utilizadas: pH se fija en 9.5 de acuerdo a los resultados obtenidos con el reactor anular y se variaron la concentración de peróxido y de catalizador.

Una vez que se identifica la región de respuesta óptima, se toman los datos óptimos relativos para realizar el estudio cinético.

VARIABLES DE ENTRADA Y DE RESPUESTA

Basados en los experimentos obtenidos en el reactor anular se seleccionaron dos variables de entrada que consideramos como las más influyentes sobre la degradación del cianuro. El pH se fija en 9.5 que fue el valor con el cual se obtuvieron mejores resultados, un pH inferior conduce a la formación del ácido cianhídrico.

VARIABLES DE ENTRADA

TABLE 18
Intervalos de las variables de entrada

Factor	Unidades	Intervalo
Concentración de catalizador	(g/L)	0.025-0.075
Concentración de H ₂ O ₂	ml/L	0.5-2

Concentración de catalizador. Se fija el intervalo de 0.025- 0.075 gramos litro de solución, de acuerdo a ensayos preliminares, dado que por debajo de 0.025 g/L no se cuenta con área superficial de catalizador suficiente para garantizar una adecuada adsorción de los contaminantes, ni se genera la cantidad requerida de pares electrón-hueco para una velocidad de reacción razonable (Blanco y Malato, 2001; Malato et al.,2001).

Concentración de H₂O₂. Se selecciona el intervalo de 0.5-2 ml/L de H₂O₂ puesto que se espera alcanzar el mayor grado de degradación posible del contaminante sin que se requiere un alto consumo de H₂O₂ como coayudante a la oxidación. Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, participan en la reacción de oxidación, son los responsables de una de las dos semirreacciones (captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del procesos.

VARIABLE DE RESPUESTA

Concentración final de cada contaminante. Se mide con en fin de determinar la eficiencia del proceso fotocatalítico en la degradación del contaminante y la variable de respuesta es el porcentaje de degradación de cianuro.

TABLE 19
Resumen del diseño de experimentos

Clase	Superficie de respuesta
Nombre	diseño de experimentos factorial de tres niveles
Características	3 ²
No. de factores experimentales	2
No. de respuestas	1
No. de ensayos	18
No. de bloques	2

(Statgraphics, 2004)

PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Para cada uno de los experimentos se utilizan nueve litros de solución sea sintética o el efluente de la industria de galvanizado, para el caso de las soluciones sintéticas éstas son preparadas con cianuro de sodio y agua destilada, se pesan las cantidades necesarias de NaCN y se procede a disolverlas. Posteriormente, se ajusta el pH requerido con hidróxido de sodio grado analítico con la ayuda de un pH-metro. Para el efluente real simplemente se ajusta el pH a 9.5 y posteriormente se lleva al foto-reactor para su tratamiento.

PROCEDIMIENTO DE CARGA

Una vez preparada la alimentación, se carga en el recipiente del foto-reactor destinado para tal fin. Allí, se adiciona el peróxido de hidrógeno y el catalizador para evitar su adhesión a las paredes del recipiente que contiene la solución de alimentación. Luego, se enciende la bomba y se deja en recirculación sin encender las lámparas durante veinte minutos, con el fin de que el catalizador se active y que se alcance el estado estacionario. Posteriormente, se encienden las lámparas y a partir de ese momento se empieza a contabilizar el tiempo de recirculación requerido. Si se trabaja con energía solar se cubre inicialmente el reactor durante los mismos 20 minutos y al cabo de este tiempo se descubre y se pone

directamente al sol con un ángulo de inclinación de 15°. Se toman una muestras de 50 mL. cada veinte minutos y se cuantifica la concentración de cianuro, utilizando el método de cuantificación de cianuro anteriormente descrito.

PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA

Una vez se toman las muestras necesarias, se abre la válvula de la parte inferior y se desconectan las mangueras de los extremos de los tubos para permitir que el fluido desaloje el equipo. Cuando el foto-reactor está vacío, se procede a destapar cada uno de los tapones roscados de las "tes" implementadas para facilitar la limpieza, se introduce un escobillón húmedo de cerdas finas para remover el catalizador que se ha adherido en la superficie de los tubos. Al finalizar este procedimiento con todos los tubos, se agrega cinta de teflón a las roscas y se sellan con los tapones correspondientes. Por último, se carga el reactor nuevamente con agua y se permite recircular por espacio de varios minutos, luego de desalojar el agua de igual modo al descrito anteriormente el reactor está listo para ser usado.

RESULTADOS Y ANÁLISIS CON SOLUCIONES SINTÉTICAS

Datos resultados obtenidos de acuerdo al diseño de experimentos se resumen en la siguiente tabla.

TABLA 20
Resultados del Bloque de experimentos

Conc. TiO ₂ g/L	Conc. H ₂ O ₂ mL/L	(%) Reducción CN ⁻	(%) Reducción replica CN ⁻
0.05	2	70	68.4
0.05	0.5	14	18.7
0.05	1.25	39.5	39.5
0.075	1.25	44	46
0.025	2	68.6	73
0.025	0.5	29	32
0.025	1.25	37	34.7
0.075	0.5	29	25
0.075	2	57.3	58.94

El análisis de la varianza se muestra en la tabla ANOVA, la cual indica los parámetros más influyentes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%, es decir, con un error máximo permisible del 5%. Todos aquellos factores o interacciones entre los mismos que obtengan un valor $P < 0.05$ (última columna de la tabla ANOVA) será considerado como el relevante en el proceso para obtener la máxima degradación en la concentración de cianuro es la concentración de peróxido de hidrógeno. Con un ajuste adecuado, se obtiene una alta correlación (valor de R^2) de 92.46% lo cual indica que el modelo explica el 92.46% de las variaciones en el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro y se minimizan las posibles causas de error a un 7.54% restante.

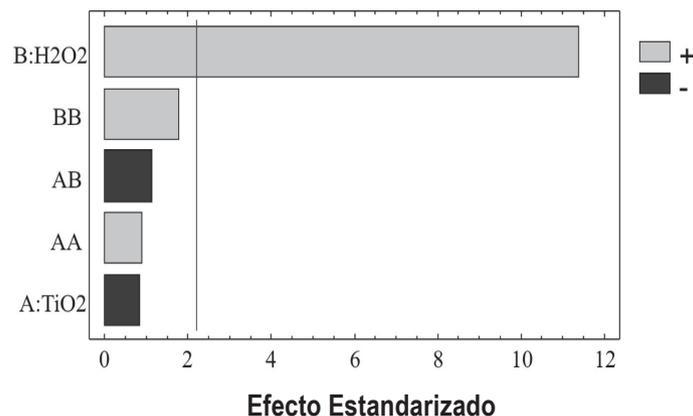
TABLA 21
Análisis de varianza

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
A: TiO ₂	25.1141	1	25.1141	0.66	0.4346
B: H ₂ O ₂	4930.47	1	4930.47	129.10	0.0000
AA	28.8727	1	28.8727	0.76	0.4032
AB	45.4104	1	45.4104	1.19	0.2988
BB	116.065	1	116.065	3.04	0.1091
Bloques	5.48909	1	5.48909	0.14	0.7118
Error total	420.101	11	420.101		
Total (corr.)	5571.53	17			

$R^2 = 92.46$
 R^2 (ajustado para los grados de libertad) = 89.32%

(Statgraphics,2004)

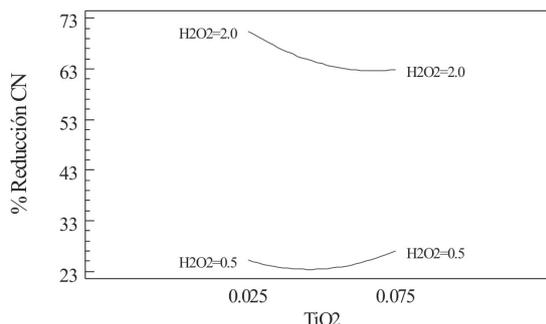
FIGURA 28
Diagrama de Pareto Estandarizado para la reducción de cianuro. (Statgraphics, 2004)



El diagrama de Pareto, mostrado en la Figura , es una representación gráfica del análisis de varianza donde igualmente se observan los factores más influyentes, en su respectivo orden, sobre el proceso de reducción de la concentración de cianuro. Los efectos de color oscuro (-) son inversamente proporcionales a la variable de respuesta (% degradación de la concentración de CN⁻), mientras que los de color claro (+) son efectos directamente proporcionales a la variable de respuesta. El diagrama incluye una línea vertical cuya ubicación depende del intervalo de confianza determinado (95% para el caso de estudio). Todo efecto que sobrepase la línea será de considerable significancia para el proceso. Del diagrama se observa claramente que el factor mas influyente sobre el proceso es la concentración de peróxido de hidrógeno. Esto indica que un cambio en la concentración de peróxido de hidrógeno tendrá un efecto más relevante que cualquier otro cambio de otra variable, por lo cual es la variable de mayor importancia en el control del proceso. Factores como la concentración de TiO₂ y algunas otras interacciones son fuentes de variación insignificantes para el proceso de degradación de cianuro.

En la siguiente figura, se ilustra el efecto de las posibles interacciones entre las variables de entrada del diseño de experimentos. La relevancia que cobran ciertas interacciones entre las variables indican que este es un proceso complejo y que el efecto de una variable sobre la reducción de la concentración del contaminante dependerá a su vez, en mayor o menor grado, de los valores que tomen las otras variables del proceso. La interacción más relevante para el proceso es H₂O₂ – TiO₂. A medida que aumenta la concentración de TiO₂ se produce un efecto negativo en la variable de respuesta, es más sensible el efecto del TiO₂ sobre la variable de respuesta a altas concentraciones de H₂O₂ (Figura 29).

FIGURA 29
Efecto de la interacción TiO₂-H₂O₂.
(Statgraphics, 2004)



Mediante el modelo se puede optimizar la variable de respuesta, para este caso, maximizando el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro. La Tabla 22, resume los valores de los parámetros hallados por el modelo para obtener el máximo porcentaje de reducción de la concentración de cianuro.

TABLA 22
Optimización del proceso

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
TiO ₂ (g/L)	0.025	0.075	0.025
H ₂ O ₂ (ml/L)	1	2	2

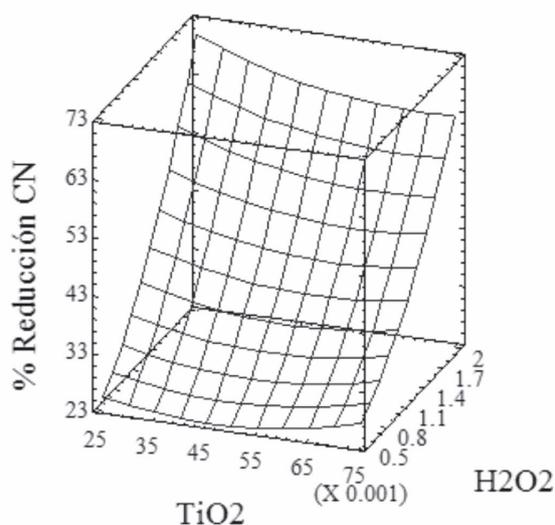
(Statgraphics, 2004)

Los valores óptimos para la maximización de la variable de respuesta se hallan dentro del intervalo determinado previamente para el diseño de experimentos, sin embargo, todos tienden a estar ubicados en uno de los extremos del rango para cada caso.

En la Figura 30, se muestra gráficamente la superficie de respuesta obtenida mediante el modelo. En la figura se observa que a altos valores de

concentración de peróxido de hidrógeno y bajas concentraciones de catalizador se obtiene un alto porcentaje de degradación del cianuro.

FIGURA 30
Superficie de Respuesta. (Statgraphics, 2004)



En la superficie de respuesta (Figura 30) se muestran a su vez diferentes contornos, cada uno de ellos corresponde a un rango de porcentaje de reducción en la concentración obtenida pronosticado por el modelo e ilustran la forma en que este responde a las variaciones de los valores de los parámetros del diseño de experimentos. La superficie muestra una superficie en ascenso, con formas poco complejas, pronostica una posible reducción de la concentración del cianuro del orden de 68 a 73% para el proceso optimizado, partiendo de una concentración inicial de 400 ppm de CN^- y con un tiempo de recirculación de 2 horas.

Para hallar los parámetros cinéticos de la fotodegradación del cianuro se realiza un ensayo a las condiciones óptimas halladas mediante el diseño de experimentos, monitoreando la concentración de cianuro y su porcentaje de degradación en el tiempo.

La Tabla 23, resume la variación en la concentración de cianuro con el tiempo.

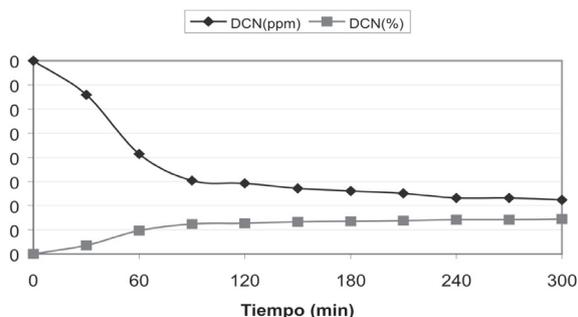
Se preparó una solución sintética de cianuro de sodio de concentración 361 ppm con las condiciones establecidas de pH, Concentración peróxido y concentración TiO_2 . Esta solución se sometió al proceso de degradación durante un tiempo de 4.0 horas, con un porcentaje de degradación del cianuro del 73.16 En la tabla 23.

TABLA 23
Variación de concentración de cianuro con el tiempo

Time (min)	ppm	%DCN
0	361	0
20	321	11.1
40	255	29.36
60	236	34.63
80	202	44
100	173	52.1
120	142	60.67
140	132	63.44
160	122	66.21
180	113	68.7
210	100	72.3
240	96.9	73.16

El comportamiento de la concentración de cianuro en el tiempo muestra la máxima correlación, que respalda un buen ajuste del modelo. Este comportamiento ha sido reportado previamente en la literatura para la degradación de cianuro, investigaciones realizadas reportan un ajuste al modelo Langmuir-Hinshelwood dada la naturaleza del mecanismo de foto-reacción (Augugliaro et al., 1997).

FIGURA 31
Degradación de soluciones sintéticas de cianuro con respecto al tiempo



Los datos experimentales muestran la máxima correlación (1) a este modelo que determina la confiabilidad de los valores de las constantes de velocidad y adsorción.

En la tabla se muestran los valores de las constantes hallados mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood para el proceso de fotodegradación.

TABLA 24
Parámetros cinéticos del proceso de fotodegradación

Constante cinética (<i>k</i>)	2000 mg/L-min
Constante de adsorción (<i>K</i>)	3.024E-6 L mg ⁻¹

Si de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, se desprecia el valor de la constante de adsorción como sumando, por tener un valor muy pequeño, y concentraciones de cianuro en el intervalo estudiadas, entonces se llega a la siguiente expresión:

$$r = -\frac{d}{dt} = kKC$$

Cuya representación gráfica se muestra en la figura 33.

FIGURA 32
Modelo Langmuir-Hinshelwood

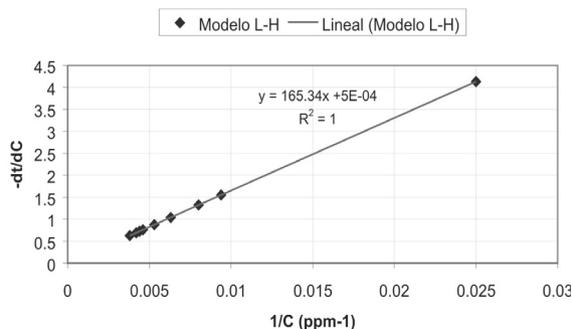
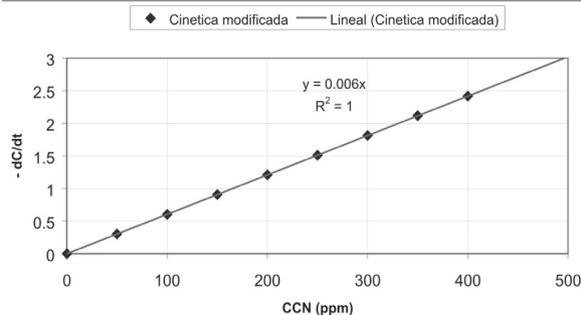


FIGURA 33
Cinética modificada para el cianuro



RESULTADOS Y ANÁLISIS CON SOLUCIONES DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE GALVANIZADO

De acuerdo con los resultados obtenidos con las soluciones sintéticas, entonces se plantea el estudio cinético con soluciones del efluente industrial, empleando los siguientes parámetros, pH=9.5, concentración de TiO₂ de 0.025 g/L y concentración de peróxido de hidrógeno de 2mL/L, que fueron los mismos empleados con las soluciones sintéticas. El proceso se ocurre durante un tiempo de 5 horas con un porcentaje de degradación del 72%.

Comparando los resultados de las figuras 31 y 34, se observa que la cinética de degradación de las soluciones sintéticas y de las soluciones de los efluentes industriales, presentan una tendencia similar, a pesar que las soluciones de los efluentes son más complejas en la composición de sus contaminantes.

En la figura 35. Se representa los proceso de fotodegradación del cianuro a un pH de 9.5, concentración de peróxido de 2 ml/L. Se observa claramente que la degradación de cianuro con luz solar y con 0.025 g/L de TiO_2 , es más eficiente que la peroxidación ($\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$) y que la fotólisis con H_2O_2 . La fotocatalisis se incrementa en un 13% con respecto a la fotólisis con H_2O_2 . (ver figura 36)

FIGURA 34

Degradación de soluciones de cianuro de efluentes industriales con respecto al tiempo

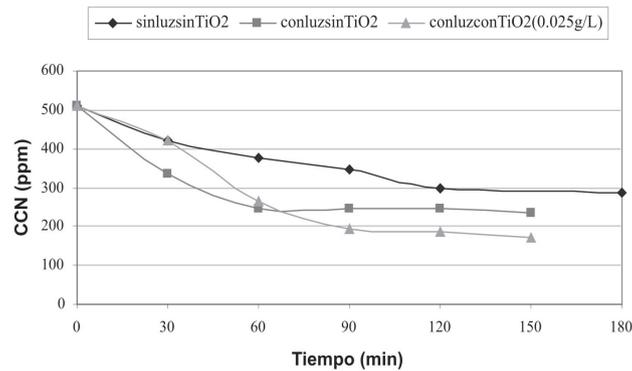


FIGURA 35

Proceso de fotodegradación de soluciones de cianuro de efluentes industriales

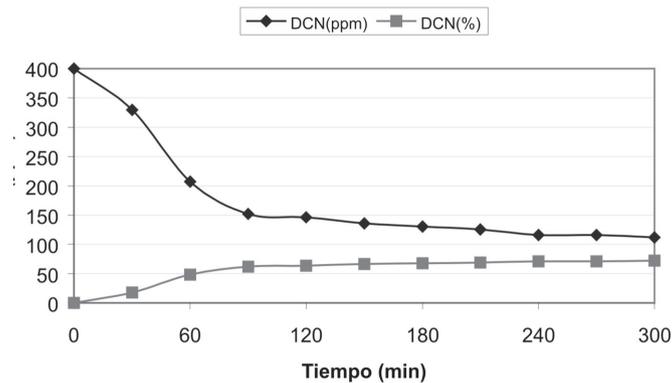
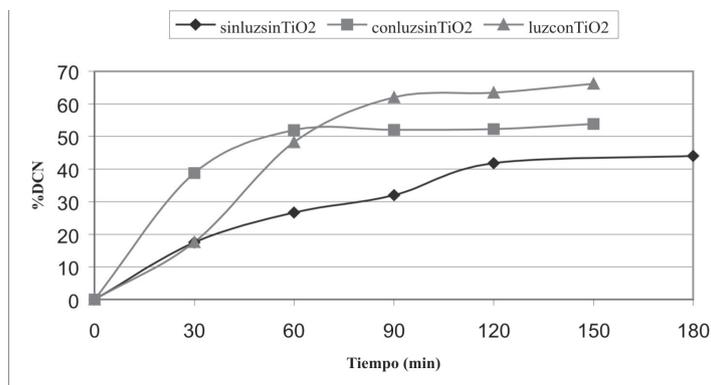


FIGURA 36
Porcentaje de degradación de cianuro de soluciones de efluentes industriales



CONCLUSIONES

El método de electrodo ión-selectivo de cianuro brinda lecturas confiables y reproducibles para la determinación de la concentración de cianuro de las muestras durante todos los experimentos, resultó ser un método práctico y relativamente económico para el elevado número de análisis requeridos en el proyecto. En su etapa de implementación se logró construir la curva de calibración del electrodo siguiendo cuidadosamente las instrucciones del fabricante, obteniendo una relación lineal entre la fuerza electromotriz (mV) y el logaritmo de la concentración con una correlación de 0.9999 para el intervalo de operación indicado en el manual del electrodo. La curva de calibración presentó una pendiente de 59.5 que resulta ser un valor coherente con el valor típico de 59,2 para estos electrodos reportado por el Standard Methods (Greenberg, 1985), lo cual corrobora la confiabilidad de las lecturas.

Se realizó el montaje y puesta en marcha del foto-reactor que cumplió con todos los requerimientos y expectativas previamente establecidos. El montaje del foto-reactor se realizó con materiales accesibles, de bajo costo que satisfacen las necesidades del proyecto.

Mediante el diseño de experimentos de superficie de respuesta, se logró optimizar el proceso de fotodegradación de cianuro dentro del rango de las variables estudiado y contemplado en el diseño. Los valores óptimos caen dentro de los rangos estimados previamente para cada variable. Los valores óptimos encontrados para el foto-reactor anular son pH 9.5, concentración de catalizador 0.05 g/L, potencia de radiación 150 W y concentración de peróxido de hidrógeno (al 30% en agua m/m) 1.99 ml/L. y para el foto-reactor CPC, concentración de catalizador 0.025 g/L y concentración de peróxido de hidrógeno (al 30% en agua m/m) 2.0 ml/L.

Para las condiciones óptimas en el foto-reactor anular se obtuvo un porcentaje de reducción de la concentración de cianuro de 65.50% en un tiempo de recirculación de 2 horas, sin embargo, prolongando el tiempo de recirculación se descubrió una disminución en la velocidad de degradación del cianuro y una estabilización del proceso al cabo de 4 horas en un 73.17% de reducción debido al fenómeno de agotamiento del peróxido de hidrógeno durante el tiempo de operación. Con fines de alcanzar un porcentaje de reducción de la concentración de cianuro mayor para el mismo período de tiempo, se tomó la decisión de adicionar peróxido cada 2 horas, tiempo para el cual se obtuvieron los

valores óptimos de los parámetros en el diseño de experimentos. Con este nuevo procedimiento, se logró aumentar significativamente el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro a un 97.37% en el mismo tiempo de recirculación de 4 horas. En este último caso se obtuvo un excelente porcentaje de reducción en la concentración de cianuro, partiendo de la concentración inicial de 400 ppm de CN^- y la concentración final de cianuro de 10.68 ppm CN^- , que aún supera lo establecido por la legislación de 1 ppm de CN^- para vertimientos al alcantarillado público y/o a un cuerpo de agua. Para alcanzar el nivel permisible por la legislación para la concentración de cianuro se podría continuar el proceso prolongando aún más el tiempo de recirculación, sin embargo, el proceso podría resultar poco eficiente para valores de concentraciones tan bajas y resultaría mejor estudiar la posibilidad de acoplar un proceso biológico posterior.

Los parámetros más relevantes que gobiernan el proceso de fotodegradación de cianuro para el caso de del reactor anular fueron, en su orden, el pH, la potencia de radiación, la concentración de peróxido de hidrógeno e interacciones como pH- TiO_2 , TiO_2 - H_2O_2 , TiO_2 -Potencia. La concentración de catalizador, en particular, no presenta un efecto significativo sobre la variación del porcentaje de reducción de la concentración de cianuro, sin embargo, unas de sus interacciones con otros factores anteriormente mencionadas si lo tienen.

El pH, tiene un efecto inversamente proporcional sobre el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro, a menor pH mayor porcentaje de degradación. Por esta razón, el valor de pH óptimo (9.51), tiende a ubicarse en el nivel inferior del intervalo de estudio de la variable (9.5). Para el estudio, el pH de operación no puede disminuirse por debajo de 9.2 debido a la constante de disociación del HCN molecular ($p_{ka} = 9.2$) para garantizar que no haya volatilización del contaminante en forma de HCN

gaseoso a la atmósfera y causar, además de errores en los porcentajes de degradación obtenidos, problemas de contaminación.

La potencia de radiación, tiene un efecto directamente proporcional sobre el porcentaje de reducción de la concentración de cianuro para el intervalo estudiado. Su valor óptimo adquirió el valor del límite superior del rango estudiado (150W) pero por limitaciones de diseño del foto-reactor anular no es posible una ampliación la potencia.

La concentración de peróxido de hidrógeno, tiene un efecto directamente proporcional sobre la reducción de la concentración de cianuro para el intervalo evaluado. Su valor óptimo (1.99 ml/L), tiende a ubicarse en el límite superior del intervalo (2 ml/L). Es posible y conveniente ampliar el rango de estudio de esta variable por encima de 2 ml/L para observar con mayor claridad su valor óptimo y el comportamiento de la variable a mayores concentraciones.

La fotodegradación de cianuro se ajusta al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood con excelentes correlaciones para todos los casos. Para el sistema UV/ TiO_2 / H_2O_2 , en un tiempo de recirculación de 2 horas y partiendo de una concentración inicial de 400 ppm de CN^- , se obtuvo una constante cinética (k) de $185.19 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y una constante de adsorción (K) de $4.82\text{E-}5 \text{ L mg}^{-1}$ con una correlación de 0.9983. Para un tiempo de recirculación de 4 horas, para el mismo sistema, con re-inyección de peróxido de hidrógeno a intervalos de 2 horas, se obtuvo una constante cinética (k) de $2.53 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y una constante de adsorción (K) de 0.0187 L mg^{-1} con una correlación de 0.9884. En el último caso se obtuvo una menor velocidad de degradación del contaminante, en el instante en que se re-inyecta peróxido de hidrógeno las condiciones del proceso difieren, en mucho, de las condiciones iniciales, hay una menor concentración inicial de cianuro, hay presencia de compuestos intermedios de las

reacciones que pueden adsorberse sobre el catalizador ocupando sitios activos, lo que conlleva a la variación de los parámetros cinéticos.

Para el caso comparativo de varios sistemas para las mismas condiciones se concluye que, la adsorción (sólo TiO_2), la fotólisis directa (sólo UV) no reducen la concentración de cianuro presente en la corriente residual para los tiempos estimados, por lo cual se hacen procesos ineficientes para tal fin (Ver Tabla 16).

El efecto de UV y del catalizador en el sistema UV/ TiO_2 / H_2O_2 , no es sólo aumentar el porcentaje de degradación de cianuros de la peroxidación simple, sino que presenta beneficios adicionales que en este proyecto no se pueden evidenciar. En la peroxidación simple se requieren concentraciones en exceso de H_2O_2 y tratamientos posteriores por no ser efectivo en la oxidación de complejos de cianuro y tiocianatos. La peroxidación fotocatalítica y fotocátalisis heterogénea oxidan los cianuros libres, los complejos de cianuro y tiocianatos por lo cual no requieren tratamientos posteriores.

Para las condiciones óptimas en el foto-reactor CPC se obtuvo un porcentaje de reducción de la concentración de cianuro de 60.67% en un tiempo de recirculación de 2 horas, sin embargo, prolongando el tiempo de recirculación se presentó una disminución en la velocidad de degradación del cianuro y una estabilización del proceso al cabo de 4 horas en un 73.16% de reducción debido al fenómeno de agotamiento del peróxido de hidrógeno durante el tiempo de operación.

El parámetro más relevantes que gobiernan el proceso de fotodegradación de cianuro en el foto-reactor CPC la concentración de peróxido de hidrógeno. La concentración de catalizador, en particular, no presenta un efecto significativo sobre la variación del porcentaje de reducción de la concentración

de cianuro, sin embargo, la interacción TiO_2 - H_2O_2 presenta un porcentaje significativo en la reducción de cianuro (figura 29).

Los dos foto-reactores manifestaron un comportamiento de degradación similar en sus porcentajes, mas no en las variables influyentes en el proceso, esto debido a las diferencias en su configuración geométrica. Se observa que la concentración de catalizador es menor en el foto-reactor CPC que en el anular, debido a que el diámetro del reactor CPC es mucho menor, lo que hace que a mayor concentración de catalizador se presente un efecto de apantallamiento, inhibiendo el proceso de fotodegradación.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede pensar que es factible implementar un proceso de fotodegradación para el tratamiento de aguas residuales de una planta de galvanizado, empleando foto-reactores CPC y como fuente de radiación la energía solar, faltaría analizar la viabilidad económica del procesos.

BIBLIOGRAFÍA

- ALFANO O.M., CABRERA M.I. y CASSANO A.E., J. Catal., 172, 370-380, 1997.
- ARSLAN I. BALCIOGLU I. And BANHEMAN D., Applied Catalysis B: Environmental, 26, 2000, 193-206.
- ASHCROFT N. W. And N. D. MERMIN, Solid State Physics. Holt, Rinehart and Wiston, New York, 1976.
- AUGUGLIARO, Vincenzo et al. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. En: Journal of catalysis, Vol.166 (1997);p.272-283.

- BENEDIX, Roland et al. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self – cleaning building materials. En: Lacer, Vol. 5 (2000); p. 157-168
- BLANCO, Julián. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea. En: CYTED. Argentina, 2001. Junio 24, 2004. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/default.htm>
- BLANCO J., MALATO S., PERAL J., SÁNCHEZ B. y CARDONA A. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea: Diseño de Reactores para fotocatalisis, evaluación comparativa de las distintas opciones. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 2001, 243-266.
- BLESA, MIGUEL. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Introducción. En: CYTED. Argentina, 2001. Junio 24, 2004. <<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/default.htm>>
- CANDAL R., BILMES S. y BLESA M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea: Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 2001, 79-101.
- CASSANO A. E., C.A. MARTÍN, R.J. BRANDI y O.M. ALFANO, Ind. Eng. Chem., 34, 2155-2201, 1995.
- CERDÁ, J., MARCHETTI, J.L. y CASSANO, A.E. Lat. Am. J. Heat and Mass Transfer., 1, 33-63 1977.
- CHANON, F y CHANON, M. Photocatalysis - fundamentals and applications. New York: Wiley-Interscience, 1989. 650 p. ISBN 0-471-62603-1
- CHIANG, K.; AMAL, R. y TRAN T. Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. En: Journal of molecular catalysis, Vol. 193 (2003): p. 285-297
- CYANIDE FACTS [online]. MRF (Mineral resources forum) UNEP, agosto 2003-[cited 3 jul, 2004]. Disponible en internet: www.mineralresourcesforum.org/technical/cyanide/cyanide_facts.htm
- DOMÈNECH, X.; JARDIM W. y LITTER M. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: CYTED. Argentina, 2001. Junio 24, 2004. <<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/default.htm>>
- FERNÁNDEZ A. et all. Applied Catalysis B: Environmental, 7, 1995, 49-63.
- FERNANDEZ-IBÁÑEZ P., et al., J. Col. Inter. Sci., 227, 2000, 510-516.
- GIL PAVAS E., CABRERA LIMPIAS M. Y JARAMILLO JIMÉNEZ S. (2003) Foto-Oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. Revista Universidad Eafit, Vol. 39, N. 131, pp.60-75.
- GREENBERG, Arnold et al. Standard methods for the examination of water and waste water. Washington D.C: American public health association, 1985. 1268 p. ISBN 0-87553-131-8.
- GUILLARD CH., PICHAT P. HUBER G. And HOANG-VAN C., J. Adv. Oxid. Technol., 1, 1996, 53-60.
- HERRMANN J. M., Catalysis Today, 53, 1999, 115-129.

- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Chem. Rev. 1995, 95, 69.
- HUANG C. P., DONG CH. and TANG A., Waste Management, 13, 1993, 361-377.
- JIMÉNEZ, J. et al. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-diclorophenol in a solar plant in the way to scaling up. En: Catalysis today. Vol. 54 (1999). pp. 229-243
- KUTAL, C. Photosensitive metal organic systems: mechanistic principles and applications. Washington D.C: American chemical society, 1993. 450 p. ISBN 0-8412-2527-3
- LEGRINI O., OLIVEROS E. And BRAUN A. M., Chem. Rev., 93, 1993, 671-698.
- LONDOÑO, ELIÉCER. YEPES, MARLENE C. CASTRO, ROMMEL H. Decoloración de Aguas de Teñido Textil por Métodos Físico-Químicos y Biológicos. 2001. [Proyecto de Grado]
- MESA, LUIS A. Química de efluentes de cianuración. Centro de Investigaciones de Metalurgia extractiva, CIMEX. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia, 1999. Medellín.
- MILLS A. And LE HUNTE S. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 1997, 1-35.
- MONOKRYSTALY. Cyanide ion-selective electrode type 06-37: working instruction. Republica Checa, 2004.
- MONTGOMERY, DOUGLAS C. Design and analysis of experiments. Nebraska: John Wiley & Sons, 2000. 696 p. ISBN: 0-471-31649-0
- RESOLUCIÓN No. 1074 28 OCT 1997 [online]. ACERCAR (unidad de asistencia técnica ambiental), noviembre 2002- [cited 11 sep, 2003]. Disponible en internet: www.acercar.org.co/industria/legislacion/residuos/peligrosos/r23091986.pdf
- ROSSETTI, G.H., ALBIZZATI, E.D. And ALFANO, O. M. Ind. Eng. Chem. Res., 1998.
- SERPONE, N. y EMELINE, A.V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. En: International journal of photoenergy. Vol. 4 (2002) pp. 91-131
- STATGRAPHICS Plus for Windows 5.0 [CD – ROM]. [United States]: Statistical Graphics Corp, 2004. ID number : 465004111
- TOXFAQS FOR CYANIDE [online]. ATSDR (agency for toxic substances and disease registry), junio 2001-[cited 3 jul, 2004]. Disponible en internet: www.atsdr.cdc.gov/tfacts8.html.
- VANEGAS, P. Uso de la fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de agua en sistemas de recirculación en la acuicultura intensiva nacional. [Consulta: Marzo 09 de 2004. oyecto] <http://www.conicyt.cl/bases/fondef/PROYECTO/02//D02I1108.HTML>
- YOUNG, C.A. y JORDAN, T.S. Cyanide remediation: current and past technologies. En: Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research. Vol. 44 (1995) pp. 104-129.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al Comité de Investigación de la Universidad EAFIT por el apoyo financiero para la realización de este trabajo, al personal técnico del laboratorio de Ingeniería de Procesos, a todos los estudiantes que participaron en la investigación y al profesor de la Universidad de Antioquia Mario Victor Vázquez, por la ayuda para la adquisición del electrodo de ión selectivo de cianuro.

TÍTULOS PUBLICADOS EN ESTA COLECCIÓN

Cuaderno 1 - Marzo 2002

**SECTOR BANCARIO Y COYUNTURA
ECONÓMICA EL CASO COLOMBIANO
1990 - 2000**

Alberto Jaramillo, Adriana
Ángel Jiménez, Andrea Restrepo Ramírez,
Ana Serrano Domínguez y Juan Sebastián
Maya Arango

Cuaderno 2 - Julio 2002

**CUERPOS Y CONTROLES, FORMAS
DE REGULACIÓN CIVIL. DISCURSOS Y
PRÁCTICAS EN MEDELLÍN 1948 – 1952**

Cruz Elena Espinal Pérez

Cuaderno 3 - Agosto 2002

UNA INTRODUCCIÓN AL USO DE LAPACK

Carlos E. Mejía, Tomás Restrepo y Christian
Trefftz

Cuaderno 4 - Septiembre 2002

**LAS MARCAS PROPIAS DESDE LA
PERSPECTIVA DEL FABRICANTE**

Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 5 - Septiembre 2002

**INFERENCIA VISUAL PARA LOS
SISTEMAS DEDUCTIVOS LBPCO, LBPC Y
LBPO**

Manuel Sierra Aristizábal

Cuaderno 6 - Noviembre 2002

**LO COLECTIVO EN LA CONSTITUCIÓN DE
1991**

Ana Victoria Vásquez Cárdenas,
Mario Alberto Montoya Brand

Cuaderno 7 - Febrero 2003

**ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS
BENEFICIOS DE LAS EMPRESAS
MANUFACTURERAS EN COLOMBIA,
1995 – 2000**

Alberto Jaramillo (Coordinador),
Juan Sebastián Maya Arango, Hermilson
Velásquez Ceballos, Javier Santiago Ortiz,
Lina Marcela Cardona Sosa

Cuaderno 8 - Marzo 2003

**LOS DILEMAS DEL RECTOR: EL CASO
DE LA UNIVERSIDAD EAFIT**

Álvaro Pineda Botero

Cuaderno 9 - Abril 2003

INFORME DE COYUNTURA: ABRIL DE 2003

Grupo de Análisis de Coyuntura Económica

Cuaderno 10 - Mayo 2003

GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

Escuela de Administración
Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 11 - Junio 2003

**GRUPOS DE INVESTIGACIÓN ESCUELA DE
CIENCIAS Y HUMANIDADES, ESCUELA DE
DERECHO, CENTRO DE IDIOMAS Y
DEPARTAMENTO DE DESARROLLO
ESTUDIANTIL**

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 12 - Junio 2003

**GRUPOS DE INVESTIGACIÓN - ESCUELA DE
INGENIERÍA**

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 13 - Julio 2003

**PROGRAMA JÓVENES INVESTIGADORES
- COLCIENCIAS: EL ÁREA DE LIBRE
COMERCIO DE LAS AMÉRICAS Y
LAS NEGOCIACIONES DE SERVICIOS**

Grupo de Estudios en Economía y Empresa

Cuaderno 14 - Noviembre 2003

BIBLIOGRAFÍA DE LA NOVELA COLOMBIANA

Álvaro Pineda Botero, Sandra Isabel Pérez,
María del Carmen Rosero y María Graciela Calle

Cuaderno 15 - Febrero 2004

PUBLICACIONES Y PONENCIA 2003

Dirección de Investigación y Docencia

Cuaderno 16 - Marzo 2004

**LA APLICACIÓN DEL DERECHO
EN LOS SISTEMAS JURÍDICOS
CONSTITUCIONALIZADOS**

Gloria Patricia Lopera Mesa

Cuaderno 17 - Mayo 2004

**PRODUCTOS Y SERVICIOS FINANCIEROS A
GRAN ESCALA PARA LA MICROEMPRESA:
HACIA UN MODELO VIABLE**

Nicolás Ossa Betancur

Cuaderno 18 - Mayo 2004

**ARTÍCULOS RESULTADO DE LOS
PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS POR
LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA DE
PRODUCCIÓN QUE SE GRADUARON EN EL
2003**

Departamento de Ingeniería de Producción

Cuaderno 19 - Junio 2004

**ARTÍCULOS DE LOS PROYECTOS DE GRADO
REALIZADOS POR LOS ESTUDIANTES
DE INGENIERÍA MECÁNICA QUE SE
GRADUARON EN EL AÑO 2003**

Departamento de Ingeniería Mecánica

Cuaderno 20 - Junio 2004

**ARTÍCULOS RESULTADO DE LOS
PROYECTOS DE GRADO REALIZADOS
POR LOS ESTUDIANTES DE INGENIERÍA DE
PROCESOS QUE SE GRADUARON EN
EL 2003**

Departamento de Ingeniería de Procesos

Cuaderno 21 - Agosto 2004

**ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS DE LA
AVENIDA TORRENCIAL DEL 31 DE ENERO DE
1994 EN LA CUENCA DEL RÍO FRAILE Y
SUS FENÓMENOS ASOCIADOS**

Juan Luis González, Omar Alberto Chavez,
Michel Hermelín

Cuaderno 22 - Agosto 2004

**DIFERENCIAS Y SIMILITUDES EN LAS
TEORÍAS DEL CRECIMIENTO ECONÓMICO**

Marleny Cardona Acevedo, Francisco Zuluaga
Díaz, Carlos Andrés Cano Gamboa,
Carolina Gómez Alvis

Cuaderno 23 - Agosto 2004

GUIDELINES FOR ORAL ASSESSMENT

Grupo de investigación Centro de Idiomas

Cuaderno 24 - Octubre 2004

**REFLEXIONES SOBRE LA INVESTIGACIÓN
DESDE EAFIT**

Dirección de investigación y Docencia

Cuaderno 25 - Septiembre 2004

**LAS MARCAS PROPIAS DESDE
LA PERSPECTIVA DEL CONSUMIDOR FINAL**

Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 26 - Febrero 2005

PUBLICACIONES Y PONENCIAS -2004-

Dirección de investigación y Docencia

Cuaderno 27 - Marzo 2005

***EL MERCADEO EN LA INDUSTRIA DE
LA CONFECCIÓN - 15 AÑOS DESPUÉS -***

Belisario Cabrejos Doig

Cuaderno 28 - Abril 2005

***LA SOCIOLOGÍA FRENTE A
LOS ESPEJOS DEL TIEMPO: MODERNIDAD,
POSTMODERNIDAD Y GLOBALIZACIÓN***

Miguel Ángel Beltrán, Marleny Cardona Acevedo

Cuaderno 29 - Abril 2005

“OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO”

**Línea de Investigación Procesos Avanzados
de Oxidación**

Grupo de Investigación Procesos Ambientales y
Biotecnológicos. GIPAB

Copias disponibles en:

www.eafit.edu.co/investigacion/cuadernosdeinv.htm