UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Oxidación fotocatalítica como alternativa de tratamiento de aguas residuales del proceso de extracción de oro con cianuro

Bayron David Ramos García

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2016

Oxidación fotocatalítica como alternativa de tratamiento de aguas residuales del proceso de extracción de oro con cianuro

Bayron David Ramos García

Trabajo de profundización presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería –Ingeniería Ambiental

Directora:
Ph. D., Izabela Dobrosz-Gómez

Codirector:
Ph. D., Miguel Ángel Gómez García

Línea de Investigación:
Procesos Avanzados de Oxidación
Grupo de Investigación:
Grupo de investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación y Materiales Avanzados (PRISMA)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2016

A mis padres
Dora García Suarez y Néstor E. Ramos Ortiz
Incuantificable el esfuerzo para contribuir a
mis estudios y la satisfacción de verme
progresar ☺

A mi abuela Rosalba Ortiz
y a mis familias Ramos y García.

Entre varias otras, la concentración,
dedicación y amor a Dios son el motor para
adquirir conocimiento y ver el esfuerzo
materializado.

Agradecimientos

Una profunda gratitud para mis directores de este trabajo, Izabela Dobrosz-Gómez y Miguel Ángel Gómez García, quienes han sido un pilar a seguir y un sinónimo de motivación y buen trabajo. Valoro mucho el esfuerzo y dedicación de ellos para tratar de hacerme siempre un mejor ingeniero. A los profesores de la línea de investigación en Ingeniería Hidráulica y Ambiental Adela Londoño, Beatriz Aristizabal y Jeannette Zambrano por querer siempre contribuir a la adecuada estructuración y metodología de este trabajo. También a la encargada del laboratorio de procesos productivos de la universidad, María Fanny Ocampo por permitir el desarrollo de las pruebas de jarras y medición de cianato.

Por el soporte financiero de Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia –Sede Manizales (programa jóvenes investigadores 2014) inmensamente agradecido.

A todos los estudiantes del grupo de investigación en procesos reactivos intensificados con separación y materiales avanzados: Juan Carlos Ojeda, Harold N. Ibarra, Guillermo Gaviria, Santiago Zuluaga, Sebastián Ayala y Camilo Santa por el ánimo y efectividad en la ayuda constante.

Oxidación fotocatalítica como alternativa de tratamiento de aguas residuales del proceso de extracción de oro con cianuro

Resumen

La industria minera es un motor importante en la economía mundial. De una variedad de minerales, el oro es uno de los tres bienes mineros más producidos. Su recuperación se hace por procesos físicos y químicos. Cerca del 90% se hace mediante el proceso de cianuración. En Colombia, la cianuración produce vertimientos con alto contenido de cianuro que, en muchas empresas, no son tratados. La legislación actual colombiana (Resolución 631 de 2015 de MinAmbiente), fijó como límite máximo de concentración 1 mg/L de cianuro en aguas residuales mineras. Frente a este compromiso legal y ambiental, la industria minera debe propender por el uso de tecnologías sostenibles y eficientes para la reducción/eliminación del cianuro en estos vertimientos.

En este trabajo, se visitó una empresa de cianuración de oro y se caracterizó su agua residual. Se estudiaron los Procesos Avanzados de Oxidación fotoquímicos: H_2O_2/Cu/UV y H_2O_2/TiO_2/UV como alternativas de su tratamiento. Para concentraciones iniciales de cianuro menores a 225 mg/L, el sistema H_2O_2/Cu/UV fue el más eficiente. La presencia de 1 mg/L de Cu^{+2}, concentración límite en la norma de vertimientos, permitió alcanzar el 99% de su oxidación, aplicando una concentración óptima de H_2O_2 entre 49 y 78 mM. Para mayores concentraciones iniciales de cianuro (400 mg CN^-/L), el sistema H_2O_2/Cu/UV permitió obtener la misma eficiencia, usando una concentración de Cu^{+2} de 6.5 mg/L. Otros parámetros tales como concentración de H_2O_2, DQO, COT y NO_3^- permitieron evidenciar el grado de mineralización de cianuro. Aunque este no se alcanzó completamente, la disminución de DQO y COT fue alta. Para el proceso con [Cu^{+2}] = 6.5 mg/L, se removió *ca.* 72 y 95% de DQO y COT, respectivamente. El tratamiento de una muestra de agua residual real, con concentración de cianuro total de 395 mg/L (después de un tratamiento fisicoquímico previo), permitió el 99% de su oxidación y a una mayor velocidad de reacción atribuida a la presencia de una alta concentración de Cu^{+2} en el agua residual.

Palabras clave: Minería de oro, cianuración, vertimientos industriales, tratamiento fotoquímico.

Photocatalytic oxidation as an alternative for the treatment of wastewater coming from gold cyanidation process

Abstract

Mining industry is an important driving force in the world's economy. From a variety of minerals, gold is one of the three mining, most produced crops. Different physical and/or chemical processes can be used for its recovery. In fact, *ca.* 90% of gold recuperation takes place by the cyanidation process. In Colombia, it produces wastewater containing high cyanide concentration, in many cases released to the environment without any pre-treatment. According to the Colombian legislation (Resolución 631 de 2015 de MinAmbiente), the emission limit value of cyanide in mining wastewater discharges is 1 mg/L. In front of this legal and environmental commitment, it is mandatory for the mining industry to develop efficient and sustainable technologies for the cyanide reduction/elimination before wastewater final disposal.

In this work, a gold cyanidation company was visited and its wastewater was characterized. The photochemical advanced oxidation processes: H_2O_2/Cu/UV and H_2O_2/TiO_2/UV were studied as the alternatives for cyanide wastewater treatment. For initial cyanide concentrations lower than 225 mg/L, the H_2O_2/Cu/UV system was the most efficient one. The presence of 1 mg/L of Cu^{+2}, corresponding to the limit concentration according to the Colombian legislation, let to achieve 99% of cyanide oxidation using H_2O_2 concentration in the range of 49 - 78 mM. For higher initial cyanide concentrations (400 mg/L), the H_2O_2/Cu/UV system let to obtain similar oxidation efficiency, using 6.5 mg/L of Cu^{+2}. Other parameters such as [H_2O_2], COD, TOC and [NO_3^-] concentrations allowed evidencing the cyanide mineralization degree. Even if the mineralization was not complete, the decrease in both COD and TOC was high. For the process using [Cu^{+2}] = 6.5 mg/L, COD and TOC removal achieved *ca.* 72 and 95%, respectively. The treatment of mining wastewater sample, containing 395 mg/L of total cyanide (after a previous physicochemical treatment stage), allowed to achieve 99% of cyanide oxidation with a high reaction rate attributed to the high concentration of Cu^{+2} in the studied wastewater.

Keywords: Gold mining, cyanidation, industrial discharges, photochemical treatment.

Contenido

Agradecimientos VII
Resumen IX
Abstract X
Contenido XI
Lista de figuras XIII
Lista de tablas XVII
Lista de símbolos y abreviaturas XIX
Introducción - Objetivos, alcance y contenido de esta tesis 1
1. Revisión bibliográfica 5
1.1 Introducción 5
1.2 Marco conceptual de la minería en Colombia 6
1.3 Métodos de obtención de oro 6
1.4 Proceso de lixiviación con cianuro 7
1.5 Química del cianuro en soluciones de cianuración 8
1.6 Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro 10
1.7 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) 13
1.8 PAOs fotoquímicos 14
1.9 Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV) de cianuro 18
1.9.1 Efecto de UV 18
1.9.2 Efecto del TiO_2 19
1.9.3 Efecto del TiO_2/UV 20
1.9.4 Condiciones de operación 21
1.10 Fotocatálisis homogénea (H_2O_2/Cu/UV) de cianuro 23
1.10.1 Efecto del H_2O_2 23
1.10.2 Efecto de H_2O_2/UV 23
1.10.3 Efecto de H_2O_2/Cu/UV 24
1.10.4 Condiciones de operación 25
1.11 Conclusiones 26
2. Materiales y Métodos 27
2.1 Introducción 27
2.2 Cuantificación de cianuro 28
2.2.1 Pretratamiento de las muestras por destilación 31
2.3 Determinación de DQO 35
2.4 Determinación de amonio 35
2.5 Determinación de cianato 36
2.6 Cuantificación de H_2O_2 36
2.7 Remoción de H_2O_2 residual 37
2.8 Remoción de MnO_2 y TiO_2 37
2.9 Determinación del COT 37
2.10 Determinación de nitratos 38
2.11 Otros métodos analíticos 39
2.12 Montaje experimental 40
2.13 Diseño experimental 41

2.14 Estudio cinético 42
2.15 Conclusiones 44
3. Elaboración de plan de muestreo 45
3.1 Introducción 45
3.2 Metodología 46
3.2.1 Reglamentación actual para vertimientos 46
3.2.2 Otras especificaciones del muestreo 46
3.3 Resultados de plan de muestreo 47
3.3.1 Descripción de la planta de obtención de oro por cianuración 47
3.3.2 Resultados de caracterización de agua residual 50
3.4 Conclusiones 52
4. Resultados de oxidación de cianuro 55
4.1 Introducción 55
4.2 Experimentos con H_2O_2 56
4.3 Experimentos con H_2O_2/Cu 59
4.4 Experimentos con H_2O_2/Cu/UV 59
4.5 Experimentos con TiO_2 64
4.6 Experimentos con H_2O_2/TiO_2/Cu/UV 66
4.7 Optimización del proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro 68
4.7.1 Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L 68
4.7.2 Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ variable 79
4.7.3 Fotocatálisis heterogénea 93
4.8 Estudio cinético de la oxidación de cianuro mediante fotocatálisis 105
4.8.1 Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L 105
4.8.2 Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L 109
4.8.3 Estudio cinético de la fotocatálisis heterogénea 112
4.9 Oxidación de cianuro en agua residual industrial 116
4.10 Conclusiones 120
5. Conclusiones generales y perspectivas 125
5.1 Conclusiones generales 125
5.2 Perspectivas 126
Anexo A: Guía de muestreo detallada 127
A.1 Aislamiento de materiales y equipos 127
A.2 Toma de muestras 128
A.3 Llenado de botellas 130
A.4 Medidas de seguridad 130
A.5 Formato para captura de datos de muestreo 131
A.6 Formato para etiqueta de botellas 132
Bibliografía 133

Lista de figuras

Figura 1.1. Diagrama de bloques de proceso de cianuración específico. 8
Figura 1.2 Equilibrio químico de las especies de HCN y CN^- en función del pH para diferentes temperaturas y fuerza iónica. Las curvas indican la concentración de CN^-. Adaptada de Lötter (2005). 9
Figura 1.3 Potencial zeta de TiO_2 en suspensión acuosa (1 g/L) en función del pH. Adaptada de Barakat (2005). 19
Figura 1.4 Esquema de operación tipo batch para oxidación fotocatalítica de cianuro. 1. Lámpara de radiación UV, 2. Reactor de vidrio, 3. Refrigeración de lámpara de radiación, 4. Entrada de gas difuso, 5. Agitador magnético. Adaptada de Dabrowsky et al. (2002). 21
Figura 2.1 Curva de calibración para cuantificación de CN^- colorimetría. 31
Figura 2.2 Esquema de la destilación de cianuro. Adaptado de APHA (2005). 32
Figura 2.3 Conexiones del controlador de vacío. La válvula antes del controlador es una válvula de alivio. 33
Figura 2.4 Curva de calibración de NO_3^- por absorbancia. 39
Figura 2.5 Montaje de reactor fotocatalítico. 40
Figura 3.1 Diagrama de flujo de molienda y separación gravimétrica 48
Figura 3.2 Diagrama de flujo de proceso específico de cianuración 49
Figura 4.1 Remoción de cianuro con H_2O_2. 57
Figura 4.2 Concentración de H_2O_2 residual y consumido en oxidación de CN^-. A: después de 2 horas de reacción; B: después de 4 horas de reacción. 57
Figura 4.3 Diferencia entre la cantidad de H_2O_2 consumida y la cantidad de CN^- oxidado 58
Figura 4.4 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu. 20 mM de H_2O_2. Tiempo de reacción = 2 horas 59
Figura 4.5 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV. 20 mM de H_2O_2. 5 mg/L de Cu. Tiempo de reacción = 2 horas 60
Figura 4.6 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV. Tiempo de reacción = 2 horas, concentración de H_2O_2: A = 10 mM, B = 20 mM, C = 30 mM. 61
Figura 4.7 Dosis de H_2O_2 aplicada (*altura total*) y consumida (*sombreada*) para la remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV. Tiempo de reacción = 2 horas. Concentración de H_2O_2: A = 10 mM, B = 20 mM, C = 30 mM. 62
Figura 4.8 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV, concentración de Cu^{+2} = 1 mg/L, tiempo de reacción = 2 horas. A: Porcentaje de remoción. B: Consumo de H_2O_2. 64
Figura 4.9 Remoción de cianuro con TiO_2/UV. Flujo de aire: 19 mL/s. Tiempo de reacción = 2 hr. 65
Figura 4.10 Efecto del flujo de aire en velocidad inicial de oxidación de CN^-. 100 mg CN^-/L. pH =12. Temperatura= 20^0C. 1 L de solución. 1 g/L TiO_2. Adaptada de Chiang et al. (2003). 65

Figura 4.11 Efecto de máximas concentraciones de Cu^{+2} y mínimas de H_2O_2 en fotocatálisis heterogénea de cianuro. **A:** resultados con H_2O_2. **B:** resultados con Cu. ..66
Figura 4.12 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV y H_2O_2/TiO_2/Cu/UV, tiempo de reacción = 1 hr, [CN^-] = 500 mg/L. **A:** Remoción de cianuro, **B:** Consumo de H_2O_2, **a:** 90 mM H_2O_2 –1 mg/L Cu, **b:** 90 mM H_2O_2 –1 mg/L Cu^{+2}–0.05 g/L TiO_2, **c:** 90 mM H_2O_2 – 12 mg/L Cu. 67
Figura 4.13 A: Comparación de datos experimentales con los calculados por el modelo de: **A:** $\%R_{CN^-}$. **C:** $\%R_{DQO}$. **D:** $\%C_{H2O2}$. **B:** Residuos del modelo de ajuste de $\%R_{CN^-}$ 71
Figura 4.14 Diagrama de Pareto para el proceso de oxidación. **A:** $\%R_{CN^-}$. **B:** $\%R_{DQO}$. **C:** $\%C_{H2O2}$. 73
Figura 4.15 Superficie de respuesta de oxidación de cianuro, $\%R_{CN^-}$....74
Figura 4.16 Superficie de respuesta de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$. 75
Figura 4.17 Superficie de respuesta de consumo de H_2O_2, $\%C_{H2O2}$. 76
Figura 4.18 Diagramas de contorno. **A:** $\%R_{CN^-}$. **B:** $\%R_{DQO}$. **C:** $\%C_{H2O2}$. 77
Figura 4.19 Diagrama de Pareto para oxidación de cianuro mediante fotocatálisis homogénea. Concentración de Cu^{+2} variable. A: Oxidación de cianuro, $\%R_{CN^-}$; B: Remoción de DQO, $\%R_{DQO}$; C: Consumo de H_2O_2, $\%C_{H2O2}$. 82
Figura 4.20 Comparación de los resultados experimentales y ajustados por los modelos. A: $\%R_{CN^-}$, B: $\%R_{DQO}$, C: $\%C_{H2O2}$. 83
Figura 4.21 Variación de $\%R_{CN^-}$ en función de: **A:** [H_2O_2] y [CN^-] ([Cu] = 6.5 mg/L). **B:** [Cu] y [H_2O_2] ([CN^-] = 250 mg/L). **C:** [Cu] y [CN^-] ([H_2O_2] = 50 Mm)....85
Figura 4.22 Variación de $\%R_{DQO}$ en función de: **A:** [H_2O_2] y [CN^-] ([Cu] = 6.5 mg/L). **B:** [Cu] y [CN^-] ([H_2O_2] = 50 mM). **C:** [Cu] y [H_2O_2] ([CN^-] = 250 mg/L). 87
Figura 4.23 Variación de $\%C_{H2O2}$ en función de: **A:** [Cu] y [H_2O_2] ([CN^-] = 250 mg/L). **B:** [H_2O_2] y [CN^-] ([Cu] = 6.5 mg/L). **C:** [Cu] y [CN^-] ([H_2O_2] = 50 mM). 89
Figura 4.24 Concentración de Cu^{+2} óptima de oxidación de cianuro para varias concentraciones de H_2O_2. A: 100 mg/L de CN^-. B: 300 mg/L de CN^-. C: 500 mg/L de CN^-. 90
Figura 4.25 Diagrama de contorno para la oxidación de cianuro. Los valores internos indican el porcentaje de oxidación de CN^-, $\%R_{CN^-}$. [Cu] = 6.5 mg/L. 91
Figura 4.26 Diagrama de contorno para el porcentaje de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$, durante la oxidación de cianuro. [Cu] = 6.5 mg/L. 92
Figura 4.27 Diagrama de contorno para el porcentaje de consumo de H_2O_2, $\%C_{H2O2}$, durante la oxidación de cianuro. [Cu] = 6.5 mg/L. 93
Figura 4.28 Diagrama de Pareto para la oxidación de CN^-. **A:** Oxidación de cianuro, $\%R_{CN^-}$. **B:** Remoción de DQO, $\%R_{DQO}$. **C:** Consumo de H_2O_2, $\%C_{H2O2}$. 97
Figura 4.29 Comparación de los datos experimentales y ajustados por el modelo. A: $\%R_{CN^-}$. B: $\%R_{DQO}$. C: $\%C_{H2O2}$. 98
Figura 4.30 Superficie de respuesta de la oxidación de cianuro en función de la concentración de H_2O_2 y CN^-. 99
Figura 4.31 Superficie de respuesta. Remoción de DQO en función de concentración de H_2O_2 y CN^-....101

Figura 4.32 Superficie de respuesta de $\%C_{H2O2}$ en función de las concentraciones de H_2O_2 y CN^- 102
Figura 4.33 Diagrama de contorno de la oxidación foto-catalítica heterogénea de cianuro. Los valores internos indican el porcentaje de CN^- oxidado, $\%R_{CN^-}$ 103
Figura 4.34 Diagrama de contorno para el porcentaje de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$, durante la oxidación foto-catalítica heterogénea de cianuro. 103
Figura 4.35 Diagrama de contorno para el porcentaje de consumo de H_2O_2 en la reacción, $\%C_{H2O2}$, durante la oxidación foto-catalítica heterogénea de cianuro. 104
Figura 4.36 Esquema de sistema de reacción con recirculación. 105
Figura 4.37 Variación de las concentraciones de CN^-, H_2O_2, OCN^- y NH_3 en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L. 106
Figura 4.38 Variación de DQO y COT en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L. Las unidades de Y son: para COT = [mg C/L] y para DQO = [mg O_2/L] 108
Figura 4.39 Relación DQO a COT en la oxidación de cianuro. Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L 109
Figura 4.40 Variación de las concentraciones de CN^-, H_2O_2, OCN^- y NH_3 en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L. 110
Figura 4.41 Variación de las concentraciones de CN^-, DQO y COT en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L. Las unidades de Y son: para COT = [mg C/L] y para DQO = [mg O_2/L] 111
Figura 4.42 Relación DQO a COT en la oxidación de cianuro. Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L. 112
Figura 4.43 Variación de las concentraciones de CN^-, H_2O_2, OCN^- y NH_3 en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis heterogénea. 113
Figura 4.44 Variación de la concentración de NO_3^- en función del tiempo de reacción. Comparación de resultados en fotocatálisis homogénea y heterogénea. 114
Figura 4.45 Variación de las concentraciones de CN^-, DQO y COT en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis heterogénea. Las unidades de ***Y*** son: para COT = [mg C/L] y para DQO = [mg O_2/L] 115
Figura 4.46 Relación DQO a COT. Fotocatálisis heterogénea. 116
Figura 4.47 Resultados de oxidación fotocatalítica de cianuro contenido en agua residual industrial de beneficio de oro por cianuración. 118

Lista de tablas

Tabla 1.1 Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro.....11
Tabla 1.2 Ventajas de los procesos avanzados de oxidación. (Domènech et al., 2001). 13
Tabla 1.3 Procesos avanzados de oxidación clasificados como procesos fotoquímicos. (Domènech et al., 2001). 14
Tabla 1.4 Ventajas de los PAOs fotoquímicos. (Doménech et al., 2001).....14
Tabla 1.5 Características principales de los PAOs fotoquímicos.....16
Tabla 1.6 Condiciones de operación para oxidación fotocatalítica de cianuro en reactor batch con TiO_2 en suspensión.....22
Tabla 1.7 Condiciones de operación para oxidación fotocatalítica de cianuro en reactor batch mediante H_2O_2/UV.....25
Tabla 2.1 Reactivos usados en las diferentes técnicas analíticas.....27
Tabla 2.2 Sustancias que interfieren en la cuantificación de cianuro (APHA, 2005). . 34
Tabla 2.3 Condiciones de operación para descomposición de H_2O_2.....37
Tabla 2.4 Pruebas realizadas por medio del laboratorio de aguas de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.....39
Tabla 3.1 Parámetros a determinar en la muestra de agua residual industrial. 46
Tabla 3.2 Simbología del diagrama de flujo de la Figura 3.1. 48
Tabla 3.3 Simbología del diagrama de flujo de la Figura 3.2. 49
Tabla 3.4 Parámetros medidos en campo 50
Tabla 3.5 Resultados de caracterización de agua residual del proceso de obtención de oro por lixiviación con cianuro.....51
Tabla 4.1 Parámetros de operación de pruebas preliminares de fotocatálisis homogénea para oxidación de cianuro.....56
Tabla 4.2 Resultados experimentales. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ constante. 69
Tabla 4.3 Análisis de varianza para $\%R_{CN^-}$. Fotocatálisis homogénea (1 mg Cu^{+2}/L). . 69
Tabla 4.4 Análisis de varianza para $\%R_{DQO}$. Fotocatálisis homogénea (1 mg Cu^{+2}/L). 70
Tabla 4.5 Análisis de varianza para $\%C_{H2O2}$. Fotocatálisis homogénea (1 mg Cu^{+2}/L).70
Tabla 4.6 Resultados experimentales. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ variable. 79
Tabla 4.7 Análisis de varianza para $\%R_{CN^-}$. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ variable. 80
Tabla 4.8 Análisis de varianza para $\%R_{DQO}$. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ variable. 80
Tabla 4.9 Análisis de varianza para $\%C_{H2O2}$. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ variable. 81
Tabla 4.10 Resultados experimentales. Fotocatálisis heterogénea.....94
Tabla 4.11 Análisis de varianza para $\%R_{CN^-}$. Fotocatálisis heterogénea. 95
Tabla 4.12 Análisis de varianza para $\%R_{DQO}$. Fotocatálisis heterogénea. 95
Tabla 4.13 Análisis de varianza para $\%C_{H2O2}$. Fotocatálisis heterogénea. 96

Tabla 4.14 Caracterización de agua residual antes y después de tratamiento fisicoquímico. 117

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Definición	Unidades
$\%C_{H2O2}$	Porcentaje de consumo de H_2O_2	%
$\%R_{CN^-}$	Porcentaje de oxidación de CN^-	%
$\%R_{DQO}$	Porcentaje de remoción de DQO	%
b_i	Efecto estandarizado (en análisis de Pareto)	
A	Concentración de H_2O_2	mM
A	Concentración de amonio	mg/L
Abs	Absorbancia	
B	Concentración de CN^-	mg/L
B	Concentración de amonio	mg/L
C	Concentración de Cu^{+2}	mg/L
C_i	Concentración	mM - mg/L
Corr.	Corregido	
I	Fuerza iónica	
k	Constante cinética	min^{-1} $(L/mg)^{\alpha-1}$
K	Constante cinética	L/mg
M	Error porcentual absoluto medio (MAPE)	
N	Numero de datos	
p	Número de parámetros	
P_i	Porcentaje de efecto (en análisis de Pareto)	%
R	Velocidad de reacción	mM/min
r	Coeficiente de correlación de Pearson	
t	Tiempo	min
T	Temperatura	^0C
V	Volumen	mL
X_i	Variable de entrada (o independiente)	
X_{ii}	Variable de entrada (o independiente)	
X_j	Variable de entrada (o independiente)	
Z_i	Variable de respuesta	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Definición	Unidades
α	Orden de la reacción	
β	Parámetro cinético de ajuste	
γ	Parámetro cinético de ajuste	
δ	Parámetro cinético de ajuste	
θ	Parámetro cinético de ajuste	
λ	Longitud de onda	nm
φ	Parámetro cinético de ajuste	

Subíndices

Subíndice	Definición
0	Inicial
adj.	Ajustado
i	Componente i
j	Componente j
c	calculado
exp	experimental

Superíndices

Superíndice	Definición
0	Inicial

Abreviaturas

Abreviatura	Definición
PIB	Producto interno bruto
MinMinas	Ministerio de minas y energía
MinAmbiente	Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
AVR	Acidificación –Volatilización –Re-neutralización
UV	Ultravioleta
DQO	Demanda química de oxigeno
DBO	Demanda biológica de oxigeno
ARI	Agua residual industrial
COT	Carbono orgánico total
CIT	Carbono inorgánico total
RSM	Metodología de superficie de respuesta
SM	Standard Method
DP-25	Degussa P-25

Introducción - Objetivos, alcance y contenido de esta tesis

La industria minera es una fuerza importante en la economía mundial, ocupando una posición primordial en la cadena de recursos. Los países que producen mayor cantidad de minerales, en términos de valor económico, son: Australia, China, Brasil, Chile, y Rusia. Colombia se encuentra en el puesto 61 del total de 212 países en el mundo (Dorin et al, 2014). Más aún, en 2011, la minería en Colombia representó, entre otras cosas, el 24.2% de las exportaciones, el 2.4% del producto interno bruto (PIB), y el 20% del total de la inversión extranjera. El sector de la minería representa una de las principales locomotoras económicas colombianas, puesto que además de generar gran cantidad de empleos (836,000 entre directos e indirectos en 2011), genera enormes inversiones de infraestructura, servicios públicos, y gestión social y ambiental (CCX, 2013).

Después del carbón, el níquel y el oro son los productos mineros colombianos más representativos en los mercados internacionales. Antioquia es el primer productor de oro a nivel nacional, mientras que Caldas es el sexto (MinMinas, 2015). El oro se extrae principalmente de los municipios de Marmato y Manizales, aunque un total de 19 de los 27 municipios del departamento caldense tienen oro en sus suelos (MinMinas, 2009). Gran parte de la minería de oro se realiza mediante minería subterránea. Del mineral subterráneo, una primera recuperación de oro se hace físicamente mediante molienda y separación por gravedad. La recuperación posterior se hace, en la mayoría de los casos, por lixiviación con cianuro (cianuración).

Las aguas residuales resultantes del proceso de cianuración contienen, además de una variedad de sales y metales pesados, el cianuro residual del proceso reactivo; el cual, en muchos casos, a pesar de sus efectos nocivos en el medio ambiente, está siendo vertido a cuerpos de agua superficial sin tratamiento previo. Recientemente, mediante Resolución nro. 631 de 2015 de MinAmbiente, el gobierno nacional estableció que el límite de concentración de cianuro en estos vertimientos no debe superar 1 mg/L. Sin

embargo, reportes previos para varias regiones mineras del país han demostrado que este límite es ampliamente sobrepasado (Gaviria y Meza, 2006; Fajardo et al, 2010).

Los métodos convencionales para el tratamiento del cianuro se dividen en físicos, biológicos y químicos. Los métodos físicos, *v.g.* volatilización, consisten solamente en cambiar de fase el contaminante sin hacer ningún cambio de su estructura química, lo cual no ofrece una solución completa para el tratamiento del cianuro. Los métodos biológicos no son adecuados cuando el contaminante es muy tóxico o la relación DBO_5/DQO es menor a 0.4 (López, 2013), lo que sucede con las aguas residuales del proceso de cianuración de oro. Los métodos químicos, en algunos casos, no alcanzan el grado de remoción requerido o presentan desventajas de tipo ambiental (como formación de subproductos tóxicos, p. ej. cloración), operativo o económico (reactivos y equipo costoso) (Parga et al, 2009). Los procesos avanzados de oxidación son, actualmente, un foco de estudio y se entrevén como una aplicación potencial para la remoción del cianuro contenido en estas aguas residuales de la cianuración del oro. Dentro de estos, los fotocatalíticos se revisten de interés al ser económicos y aumentar la velocidad de reacción del contaminante.

En este trabajo se evaluó el potencial de varios procesos de avanzados de oxidación (fotocatalíticos) para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro producto de actividad minera aurífera. Se busca la conversión del cianuro a formas mucho menos tóxicas como el cianato (sin límite permisible en la norma actual de vertimientos), nitrato, y preferencialmente a nitrógeno, dióxido de carbono y agua, productos de mineralización del cianuro (Pineda y Silva, 2007). Para alcanzar este objetivo, se planteó una metodología secuencial que se resume a continuación.

- Revisión de la bibliografía disponible
- Implementación de técnicas analíticas adecuadas para la cuantificación del cianuro, DQO, COT y demás especies involucradas.
- Visita a una empresa regional de obtención de oro por cianuración y caracterización del agua residual del proceso.
- Montaje del sistema de reacción a escala laboratorio con ensayos preliminares para evaluar el efecto de los parámetros sobre la oxidación de cianuro.
- Optimización del proceso de oxidación de cianuro mediante diseños experimentales y la metodología de superficie de respuesta.
- Estudio cinético de la reacción de oxidación de cianuro.
- Evaluación del proceso sobre un agua residual industrial del proceso de obtención de oro por cianuración.

Este trabajo está dividido en secciones. La revisión bibliográfica se presenta en el capítulo 1. Las técnicas analíticas usadas y el montaje de la reacción se presentan en el capítulo 2. Todo el proceso asociado a la visita a la empresa, el proceso de muestreo y los resultados obtenidos se presentan en el capítulo 3; mientras que, los resultados de pruebas preliminares, optimización, estudio cinético y el tratamiento del agua residual

industrial se reúnen en el capítulo 4. Por último, las conclusiones generales del trabajo y las perspectivas derivadas se presentan en el capítulo 5.

Con la realización del presente trabajo se espera generar un impacto relevante de tipo académico, científico y ambiental. En el campo académico se espera optar al título de Magister en Ingeniería Ambiental. En lo que al campo científico concierne, se profundizó en el conocimiento y la aplicación de procesos avanzados de oxidación (PAOs) para el tratamiento de aguas residuales con cianuro. Se abarcó desde el entendimiento fenomenológico del proceso hasta la implementación y puesta en marcha de un sistema de tratamiento a escala laboratorio. Desde el campo ambiental se espera contribuir a las herramientas viables de soporte para dar solución a un problema de tipo ambiental como lo es el vertimiento de aguas residuales que contienen cianuro a cuerpos de agua superficiales.

1. Revisión bibliográfica

1.1 Introducción

En Colombia la industria minera es un motor económico importante y ocupa una posición primordial en la cadena de recursos. Esta representa un buen porcentaje de las exportaciones, del producto interno bruto (PIB) y de la inversión extranjera (20% en 2001) (CCX, 2013). El control político-administrativo de la explotación está encabezado por el ministerio de minas y energía, sin embargo, el control del impacto ambiental, como el que causa el vertimiento de las aguas residuales, está a cargo de las corporaciones autónomas regionales.

La obtención de oro, uno de los tres minerales más producidos, se puede realizar mediante lixiviación con cianuro (cianuración) o amalgamación con mercurio. Sin embargo, por la alta toxicidad conservativa del mercurio y los problemas legislativos que asocia, el proceso de cianuración, es más usado para la recuperación de metales preciosos (Parga et al, 2009). Este presenta mayor tendencia de aplicación, por ser económico y relativamente menos contaminante (Méndez, 2015).

Las aguas residuales del proceso de cianuración contienen el cianuro residual del proceso reactivo; el cual, en muchos casos, a pesar de sus efectos nocivos en el medio ambiente, es vertido a cuerpos de agua superficial en altas concentraciones y sin tratamiento previo (Gaviria y Meza, 2006; Fajardo et al, 2010). Estas concentraciones superan el límite establecido por la Resolución nro. 631 de 2015 de MinAmbiente (1 mg/L).

Los métodos convencionales para el tratamiento del cianuro se dividen en físicos, biológicos y químicos. Aunque han sido muy usados, pueden presentar desventajas (p. ej. Formación de productos tóxicos en el proceso de cloración). Frente a ello, los procesos avanzados de oxidación, son actualmente un foco de estudio y se entrevén como una aplicación potencial del cianuro contenido en las aguas residuales de la cianuración del oro. Dentro de estos, los fotocatalíticos se revisten de interés al ser económicos y aumentar la velocidad de reacción del contaminante.

El proceso de fotocatálisis heterogénea puede eliminar cianuro por reacción con radicales HO* que se producen sobre la superficie del catalizador sólido. El dióxido de titanio, TiO_2, ha sido reportado como el que más ventajas presenta para la oxidación del cianuro. Dos de ellas, son su estabilidad química y su bajo costo (Marugán et al., 2009). El proceso de fotocatálisis con H_2O_2 puede eliminar cianuro por reacción directa con H_2O_2 e indirecta con HO*. Adicionalmente, el cobre, como Cu^{+2}, puede catalizar estas reacciones de oxidación. El montaje de la reacción es sencillo y el costo operativo muy bajo, comparado con otros métodos químicos para el tratamiento del cianuro.

1.2 Marco conceptual de la minería en Colombia

Institucionalmente, el sector minero colombiano está conformado por el Ministerio de Minas y Energía (MinMinas), con el Viceministro de Minas a la cabeza, así como de las siguientes entidades adscritas: la Agencia Nacional de Minería, el Servicio Geológico Colombiano, y la Unidad de Planeación Minero Energética, que tienen, entre otras, funciones político administrativas sobre el uso del recurso. Sin embargo, el control sobre vertimientos industriales está a cargo inmediato de las corporaciones autónomas regionales, quienes son las encargadas de administrar el medio ambiente y propender por su desarrollo sostenible (decreto 1076 de 2015 de MinAmbiente).

En términos de producción económica, el carbón es el mineral más producido (74 millones de toneladas al año) y representa el 88% de la extracción minera del país. Seguidamente, el níquel y el oro son los productos mineros más representativos del país. En el caso del oro, Colombia es el vigésimo segundo productor en el mundo con un 1.2% de la producción mundial, 57014 kg/año (CCX, 2013; MinMinas, 2015).

A nivel nacional, la explotación del recurso aurífero está encabezada por el departamento de Antioquia, seguido por Chocó, Nariño, Cauca, Bolívar y Caldas. Particularmente y para hacerse una idea, en Antioquia se concentran *ca.* 1216 títulos mineros, y en Caldas 270, de 7343 en total en el país, lo que da un índice de la cantidad de entables/plantas de beneficio mineras que puedan haber. En cifras de producción, actualmente se extraen 28.091 kg de oro por año en el departamento de Antioquia y 2.089 kg en el departamento de Caldas con tendencia a constante aumento según registros desde hace 4 años atrás (MinMinas, 2015).

1.3 Métodos de obtención de oro

Gran parte de la minería aurífera en el país se realiza mediante explotación de mineral subterráneo; en el cual, una cantidad importante de oro está íntimamente asociada con minerales, sulfuros principalmente. Para separarlo, inicialmente se utilizan procesos de molienda y disgregación por gravedad. En la literatura se ha reportado que esta etapa provee eficiencias de separación de hasta 90% para partículas mayores a 40 µm y de

alrededor de 20% para partículas entre 20 y 40 µm cuando se usan mesas de agitación como equipo de separación (Mitchell et al., 1997). Esta etapa inicial de recuperación permite, adicionalmente, separar oro de minerales refractarios (minerales sulfurados y/o arseniados: pirita, pirroita, marcosita, arsenopirita entre otros) que proveen baja recuperación de oro por cianuración lo que ayuda a la reducción del tiempo de cianuración (Miranda y Suarez, 1983).

Luego, el mineral molido y fino remanente de la etapa de separación por gravedad es sometido a lixiviación con cianuro o amalgamación con mercurio. En la pequeña minería, la amalgamación con mercurio es preferida para la extracción del metal, en especial por la rapidez y simplicidad del proceso. En algunos casos, se usa una secuencia amalgamación-lixiviación con cianuro para una recuperación mayor de oro. Sin embargo, en la gran minería (o minería de mayor escala), en gran parte del territorio colombiano, la recuperación es realizada generalmente por lixiviación con cianuro (cianuración) (Olivero-Verbel, s.f).

Posterior al proceso de lixiviación y una vez solubilizado el oro, su recuperación se hace mediante el proceso Merril-Crowe. En este, la adición de zinc permite la formación de un complejo que contiene Zn/Au/Ag, el cual se deja precipitar para recuperarlo y hacer la separación posterior de oro mediante métodos metalúrgicos (Olivero-Verbel, s.f). Una descripción más detallada del proceso de cianuración se hace seguidamente.

1.4 Proceso de lixiviación con cianuro

El método tradicional de lixiviación con cianuro es usado a nivel mundial para la recuperación de metales preciosos como el oro y la plata (Parga et al, 2009). Desde el punto de vista operativo, los procesos de cianuración se pueden clasificar en estáticos o dinámicos, dependiendo de si el material es sometido a movimiento o no. En el proceso dinámico (que se usa más a nivel regional), la mezcla de material (mineral de oro) con solución lixiviante se mantiene en movimiento constante con el fin de acelerar el proceso de reacción. Según la literatura, este tipo de proceso suele requerir tiempos de residencia de alrededor de 18 horas; sin embargo, este dependerá de una evaluación del costo/beneficio de esta etapa y de someter a criterio la eficiencia de recuperación frente al consumo energético (Lara, 2002).

La reacción entre el cianuro y el oro se conoce también como la reacción de Elsner. Primordialmente, para que esta sea cuantitativa y el proceso sea eficiente, el pH debe ser alcalino y el tamaño del mineral de entrada al proceso debe estar alrededor de los 100 µm. La reacción se presenta en la ecuación (1.1).

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH \qquad (1.1)$$

El cianuro se agrega en forma de sal alcalina (NaCN). Esta convierte el oro, inicialmente sólido, en complejos de aurocianida solubles en agua (para esto se debe garantizar la

presencia de oxígeno en la solución). El pH de la solución es vital para evitar la pérdida de cianuro como gas del ácido cianhídrico. Un diagrama de bloques que ilustra el proceso de cianuración descrito se presenta a continuación.

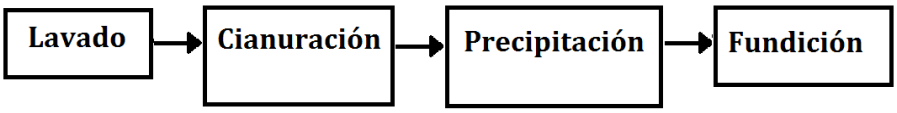

Figura 1.1. Diagrama de bloques de proceso de cianuración específico.

El agua con cianuro saliente del tanque de cianuración, que también contiene los valores disueltos, principalmente oro y plata, pasa a una etapa de precipitación con zinc dónde el precipitado se extrae para llevarse a fundición y obtener finalmente barras de oro y plata.

El sobrenadante de la etapa de precipitación es almacenado para recircularse a la etapa de cianuración. El número de reciclos de esta solución lo determina la presencia de valores mediante prueba cualitativa con cloruro de estaño (ll) y ácido clorhídrico concentrado. Los residuos generados, como los gases de combustión (en la fundición), la arena (residuo de la cianuración), y el agua, salientes del almacén de agua cianurada, son, en muchos casos, vertidos directamente a fuentes hídricas.

1.5 Química del cianuro en soluciones de cianuración

Las soluciones de cianuro para lixiviar mineral aurífero se preparan a partir de sus sales alcalinas *v.g.* NaCN, KCN. El cianuro liberado, CN^-, puede hidrolizarse, dependiendo el pH, para formar HCN, su ácido. Sin embargo, el HCN no es deseable para el proceso de cianuración, ya que por su alta presión de vapor (81.7 kPa a 25^0C), se puede volatilizar a la atmósfera. Por esto, las soluciones de cianuración se deben mantener en valores de pH alcalinos. La curva de equilibrio de CN^- y HCN, se presenta en la Figura 1.2.

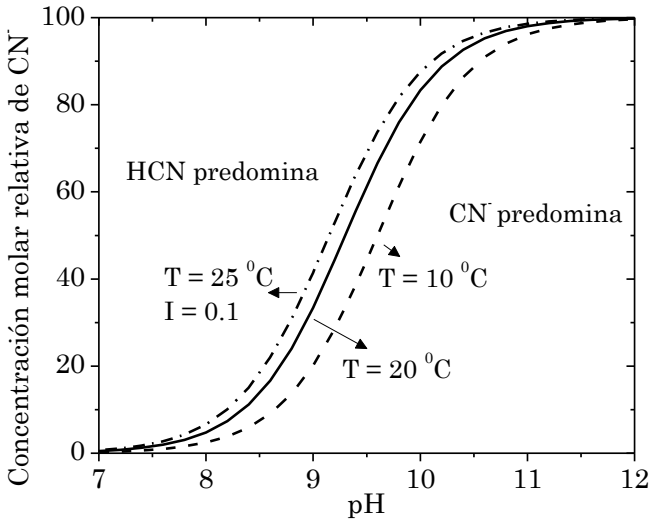

Figura 1.2 Equilibrio químico de las especies de HCN y CN^- en función del pH para diferentes temperaturas y fuerza iónica. Las curvas indican la concentración de CN^-. Adaptada de Lötter (2005).

A temperatura T = 20^{0}C, la concentración molar relativa de las dos especies de cianuro es igual (50%) en el valor de pH = 9.3 (pKa), para valores de pH mayores, predomina la concentración de CN^- mientras que, para valores menores, predomina la de HCN. Sin embargo, la temperatura puede afectar el equilibrio, desde T = 10^{0}C hasta T = 20^{0}C, el pKa disminuye desde 9.6 a 9.3. Esto mismo pasa con la salinidad (expresada aquí en fuerza iónica), para T = 25^{0}C e I = 0.1 (valor de fuerza iónica común en el proceso de cianuración), el valor de pKa disminuye a 9.1.

Además del oro, el cianuro puede formar complejos estables con otros metales de transición, en soluciones del proceso de cianuración, los más probables son con hierro o cobre. Estos complejos ciano-metálicos se pueden clasificar generalmente como débiles o fuertes dependiendo de su capacidad de disociación en condiciones ácidas. De acuerdo a esto, los complejos fuertes requieren condiciones muy ácidas (pH cercano a 0) para disociarse en HCN y el ion metálico. La toxicidad también está asociada con el tipo de complejos de cianuro, aunque las dos especies de cianuro libre (HCN y CN^-) son las más tóxicas, los complejos débiles y fuertes se pueden clasificar como de intermedia y baja toxicidad relativa, respectivamente. En general, los complejos fuertes se forman entre el cianuro y los metales hierro, cobalto, oro y platino, p. ej. $Fe(CN)_6^{-3}$ y $Au(CN)_2^-$ mientras que, los débiles, con cinc, plata, cadmio, níquel, cobre, cromo y manganeso., p. ej. $Cu(CN)_3^{-2}$ y $Ag(CN)_2^-$. Otras especies asociadas al cianuro también pueden estar presentes en soluciones de lixiviación de oro, el cianato (OCN-) se forma por la oxidación de cianuro y el tiocianato (SCN^-), por la reacción con el azufre de valencia intermedia. El cianógeno (C_2N_2) y cloruro de cianógeno (CNCl), pueden aparecer en soluciones acidificadas que contienen cobre y en el tratamiento de cloración alcalina, respectivamente, estos son aún tan tóxicos como el cianuro. (Johnson, 2015).

1.6 Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro

Convencionalmente, el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro se puede hacer mediante procesos físicos, químicos, y/o biológicos. Los procesos físicos consisten en cambiar de fase el cianuro y, en el mejor de los casos, recuperarlo posteriormente para su reutilización. Algunos de estos procesos son dilución, separación por membranas, acidificación/volatilización, flotación, extracción con solvente, adsorción y precipitación (Young y Jordan, 2005; Alonso-Gonzales et al., 2013). Los procesos químicos oxidan el cianuro a compuestos mucho menos tóxicos. Generalmente, el cianato es el subproducto inmediato. En muchos casos, se opta por el uso de estos procesos, aunque son más costosos que los físicos y los biológicos (Lötter, 2005). Aquí se incluyen el proceso INCO, cloración, ozonización, ácido de caro, y H_2O_2 (Fernández, 2007). Los procesos biológicos se basan en el uso de microorganismos, principalmente bacterias, que pueden transformar químicamente el cianuro en compuestos menos tóxicos (Akcil, 2003). En la Tabla 1.1 se resumen las principales ventajas y desventajas de los tres tipos de procesos mencionados.

En muchos casos, los tratamientos convencionales no alcanzan el grado de remoción requerido o presentan desventajas de tipo ambiental (como formación de subproductos tóxicos, p. ej. cloración), operativo (manejo de sistemas multi-fase, p. ej. proceso INCO), o económico (reactivos y equipo costoso) (Parga et al, 2009). Esto conlleva a la disposición de vertimientos contaminantes. Al respecto, la legislación ambiental es cada día más rigurosa. La EPA, por ejemplo, especificó los límites de descarga de cianuro por la industria de acuerdo a su tamaño (en términos de volumen de vertimientos) y el tipo de descarga (si es continua o periódica). Para vertimientos periódicos en agua dulce, 22 µg CN^-/L es el límite máximo de descarga (Christison et al., 2015). En Colombia, la legislación actual, resolución 631 de 2015 de MinAmbiente, fijó como límite máximo de concentración
1 $mg \cdot L^{-1}$ de CN^- en aguas residuales industriales.

Frente a este compromiso legal y ambiental, la industria minera debe propender por el uso de tecnologías sostenibles y eficientes para la eliminación del cianuro en estos vertimientos. Para esto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se vislumbran como una aplicación potencial para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro; inclusive, algunos de ellos, ya han sido aplicados a mediana y pequeña escala principalmente en los países desarrollados (Domènech et al., 2001).

Tabla 1.1 Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro

Tratamiento	Principio	Ventajas	Desventajas	Referencia
INCO: El proceso utiliza SO_2 o un derivado y aire en presencia de un catalizador de cobre soluble.	$SO_2 + O_2 + H_2O + CN^- \rightarrow OCN^- + (SO_4)^{-2} + 2H^+$ (pH entre 7.5 y 9.5)	Remoción de cianuro libre y en complejos. Cinética Rápida. Bajo consumo de reactivo. Bajo costo de reactivo. SO_2 suplido como $Na_2S_2O_5$ (líquido). Soluciones finales de 1 a 5 mg/L de CN^-.	No se recupera el cianuro. Pueden presentarse altos niveles de sulfato en las soluciones tratadas.	(1) Akcil (2003) (2) Delgado y Ortiz (2009)
Peróxido de hidrógeno en presencia de catalizador de cobre	$H_2O_2 + CN^- \rightarrow OCN- + H_2O$	Precipitación de metales en forma de óxidos e hidróxidos. No aumenta significativamente la cantidad de sólidos disueltos. Reactivos no tóxicos.	Los cianuros se oxidan parcialmente hasta cianatos. Exceso de reactivos puede disminuir eficiencia (por reacción con OH* y auto descomposición de H_2O_2)	Gómez (2012) Sarla et al. (2004)
Cloración alcalina	$Cl_2 + CN^- \rightarrow CNCl + Cl^-$ $CNCl + H_2O \rightarrow OCN^- + Cl^- + 2H^+$	Fácil manipulación. Control de dosificación. No tiene control estricto de pH. Diseño sencillo.	Reacción exotérmica. A altas concentraciones de cianuro puede desprender vapores peligrosos. Presencia de amoniaco y tiocianato remanente. Formación de CNCl que es muy tóxico.	Gomez (2012) Delgado y Ortiz (2009)
Precipitación con hierro	Formación de precipitados insolubles con: Fe, Ni, Cu, Mn, Pb, Zn, Cd, Sn y Ag	Amplio rango de pH, de 2 a 11	Formación a amoniaco y nitrato. Formación de lodos con muchas sales insolubles de cianuro.	Kuyukac y Akcil (2013)
AVR: Acidificación, volatilización, regeneración	Descenso del pH con H_2SO_4 pare generar HCN que luego es absorbido en NaOH a contracorriente	Recuperaciones reportadas de hasta 95%	Alta complejidad. Manipulación directa de HCN de alta toxicidad.	Fernández (2007)

Tabla 1.1 (Cont.) Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuro

Tratamientos biológicos	Uso de bacterias, hongos y sus enzimas para degradar cianuro	Diseño simple. Bajo costo de insumos químicos	Limitaciones para operar a bajas temperaturas. Disminución de rendimiento con altas cargas de cianuro	Fernández (2007)
Ácido de caro	$H_3SO_5 + CN^- \rightarrow OCN^- + (SO_4)^{2-} + 2H^+$	Elevada velocidad de oxidación. Se logra oxidar tiocianato	Reacción exotérmica. Solución de salida entre 110 y 120°C. Adición de hidróxidos para mantener el pH entre 9-9.5. Usado en lodos principalmente, en solución acuosa no es muy estable el ácido.	Fernández (2007)
Tratamientos biológicos pasivos	Uso de tratamientos aerobios y anaerobios para degradación con microorganismos	Bajo costo de operación. No requiere energía ni insumos. Mejor aceptación por la comunidad	Elevado tiempo de retención. Necesidad de gran espacio y climas cálidos	Kuyukac y Akcil (2013)

1.7 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

La demanda creciente por la descontaminación de aguas ha impulsado el desarrollo de nuevos procesos de purificación. Los PAOs ofrecen varias ventajas de tipo económico y ambiental y, actualmente, se han convertido en un campo de estudio muy importante para académicos e industriales (inclusive varios de ellos ya se están comercializando). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze et al. (1987), quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH*), las cuales pueden reaccionar rápidamente con diferentes compuestos, principalmente materia orgánica. El radical hidroxilo puede reaccionar 10^6-10^{12} veces más rápido que otros oxidantes alternativos (como el O_3); su potencial de oxidación es alto (2.8 V a 25°C), pues después del flúor (3,03 V a 25 °C) es el oxidante más enérgico (a mayor potencial, mayor fuerza oxidante). Existe una serie amplia de ventajas de estos procesos que se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Ventajas de los procesos avanzados de oxidación. (Domènech et al., 2001).

- Se puede alcanzar mineralización completa del contaminante
- No se generan lodos que requieran de un proceso de tratamiento posterior
- Muy útiles para contaminantes refractarios que resisten tratamiento biológico
- Destruyen contaminantes en concentraciones muy bajas (hasta mg/m^3)
- Sub productos de reacción en muy baja concentración
- Ideal para disminuir concentración de sub productos de pre tratamientos alternativos (p. ej. Desinfección)
- Mejoran propiedades organolépticas del agua tratada
- Muchas veces consumen mucho menos energía que otros métodos (p. ej. Incineración)
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por medios biológicos
- No tienen efectos residuales en el agua tratada, contrario a oxidantes residuales como cloro.

La mineralización completa se refiere a los productos que se obtienen al final de la reacción, CO_2, H_2O, N_2 y/o sales inorgánicas. Condiciones óptimas del proceso permiten llegar a tal grado de oxidación (Gonzales et al., 1994; Venkatadri & Peters, 1993). Excepto en el caso del proceso Fenton, no se usan metales de transición en cantidad importante, lo que evita la formación de lodos que requieran tratamiento posterior. El radical OH* es poco selectivo y reacciona con muchas moléculas que resisten tratamiento biológico, esto mejora las propiedades organolépticas del agua; por su alta reactividad elimina mínimas concentraciones de contaminantes. Pueden obtenerse productos intermedios de oxidación que dependen de la naturaleza del contaminante p. ej., si el tiempo de reacción no es suficiente (Sedlak & Andren, 1991). Muchos PAOs se realizan a temperatura y presión atmosférica (excepto la "oxidación con agua sub y

supercrítica"). Esto, sumado al ahorro de tratamientos posteriores, disminuye los costos de operación del proceso (Andreozzi et al., 1999).

1.8 PAOs fotoquímicos

El proceso de reacción puede ser generado por varias formas de energía, entre ellas energía lumínica, en la que se enfatiza seguidamente. Los PAOs fotoquímicos se presentan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Procesos avanzados de oxidación clasificados como procesos fotoquímicos. (Domènech et al., 2001).

Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV)
UV/H_2O_2
UV/O_3
Foto-Fenton y relacionados
Fotocatálisis heterogénea

Los procesos de oxidación mencionados en la Tabla 1.3 pueden ser sinérgicos; por ejemplo, el sistema UV/H_2O_2 se puede combinar también con TiO_2 (usado en fotocatálisis heterogénea) para mejorar la eficiencia de un proceso de remoción de cianuro (Quispe et al., 2011). También el uso de la combinación de procesos H_2O_2/O_3/UV puede ser más eficiente que el uso de únicamente una de ellos en un proceso con la misma finalidad antes mencionada (Mudliar et al., 2009).

Varias ventajas de los procesos fotoquímicos se resumen en la Tabla 1.4. La Tabla 1.5 hace una descripción de las características principales de los procesos fotoquímicos que se mencionaron en la Tabla 1.3.

Tabla 1.4 Ventajas de los PAOs fotoquímicos. (Doménech et al., 2001)

- Se puede usar el proceso fotolítico directo, sin el agregado del reactivo químico
- Evita o reduce el uso de O_3 con ventajas económicas, de salud y ambientales
- La luz cataliza la reacción, la acelera y se reduce el tamaño de equipos en planta.
- Evita cambios drásticos de pH, como el que se necesita para ozonización.
- Permite el uso de variedad de oxidantes y condiciones de operación.
- Reduce costos operativos debido a menor consumo de potencia para generar OH*

Las reacciones involucradas en los PAOs poseen una mayor factibilidad termodinámica que aquellas de procesos convencionales (p. ej., cloración, ozonización) al tener como reactivo un radical inestable; adicionalmente, la velocidad de oxidación se incrementa. La fotólisis del agua es un proceso en el que no se necesita agregar reactivos a la solución contaminada, los reactivos se generan meramente por radiación UV. Cuando este tipo de energía se usa en combinación con O_3 y/o H_2O_2, hace que la cantidad requerida de

estos reactivos sea menor que cuando se usan por separado; este agregado, además, acelera la reacción. En contraposición a esas ventajas, se presenta la dificultad de trabajar con mezclas de elevada absortividad o con gran cantidad de sólidos en suspensión; en estos casos, la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, dispersión o absorción competitiva (Mudliar et al., 2009).

La radiación UV por si misma produce el radical hidroxilo en el agua (fotólisis del agua) y ha resultado ser efectiva para tratar contaminantes orgánicos nitrogenados en concentraciones bajas, (p. ej., $5 \cdot 10^{-4}$ M (Gonzales et al. 1995)). Sin embargo, hasta dónde conocemos, no se encontraron publicaciones para tratamiento de cianuro acuoso empleando, únicamente, radiación UV. Andreozzi et al. (1999) recomendaron usar PAOs para aguas levemente contaminadas (demanda química de oxígeno "DQO" menor a 5000 mg/L) y el uso de otros procesos para contaminación mayor. De otro lado, se han reportado concentraciones de cianuro de 500 a 900 mg/L en aguas residuales industriales (ARI) de obtención de oro en Caldas y concentraciones de 1000 a 5500 mg/L en Antioquia (Gaviria y Meza, 2006). Este grado de contaminación debilita la opción de usar el proceso de fotólisis del agua para el tratamiento de ARI provenientes de la minería del oro.

El sistema UV/O_3 posee buenas características para el tratamiento requerido y es una técnica ya comercializada. Su elevada eficiencia a condiciones de pH básico tiene beneficios para el tratamiento de cianuro ya que no se promueve la volatilización de ácido cianhídrico (HCN).

Otros procesos que involucran Fe^{+2} y sus complejos requieren de pH ácido (*ca.* pH = 3) para garantizar el estado de oxidación +2 del hierro. A estas condiciones se promueve la volatilización de HCN, sustancia altamente tóxica. Esto pone en desventaja este tipo de procesos.

La fotocatálisis heterogénea se distingue como un proceso adecuado para el tratamiento del ARI que contienen cianuro. En efecto, este proceso ha demostrado ser efectivo hasta concentraciones de 400 mg/L y con porcentajes de remoción cercanos al 75% (97% con adición de H_2O_2) (Gil Pavas, 2005). El sistema UV/TiO_2 elimina cianuro de soluciones acuosas por varias rutas y ha sido usado ampliamente en aplicaciones ambientales (Parga et al, 2009). Modificaciones sencillas en el catalizador permiten el aprovechamiento de la radiación solar. También la fotocatálisis homogénea con H_2O_2 ofrece varias ventajas de tipo operativo y ambiental. Este reactivo es muy accesible y no tóxico. Adicionalmente, la técnica de oxidación con H_2O_2 es de fácil operación y puede operar a pH alcalino. Se ha reportado que la presencia de Cu^{+2} genera un aumento notorio en la oxidación de contaminantes (Ibhadon y Fitzpatrick, 2013).

Tabla 1.5 Características principales de los PAOs fotoquímicos.

FOTÓLISIS DEL AGUA EN ULTRAVIOLETA DE VACIO (UVV). TAMBIÉN "HOMÓLISIS"				
Principio	**Ventajas**	**Desventajas**	**condiciones operativas relevantes**	**Referencia**
Longitudes de onda menores a 190 nm producen fotólisis del agua. $H_2O + hv \rightarrow HO^* + H^*$	No uso de agentes químicos. La saturación con O_2 mejora [OH*].	Uso de material de cuarzo. Provisión de alta potencia. Técnica aún no comercializada.	No reporta.	Domènech et al. (2001)
	Ha mineralizado completamente Isoxamina y atrazina. También cianuro en concentraciones muy bajas.	En pH 11-12 no se mineraliza completamente CON^- (compuesto intermedio en oxidación de CN^-)	$\lambda_{max} \leq 190$ nm. Entre 30ºC y 70ºC (efecto pobre) pH 9-10. Presión atmosférica. $[CN^-]_0$=1.5 ppm	González et al. (1995)
	Altas concentraciones locales del radical.	No recomendada para cianuros	No reporta	Young y Jordan, (1995)
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA				
La radiación UV excita las moléculas de catalizador produciendo un par electrón-hueco, los huecos (carga +) generan radicales. Estos radicales oxidan materia orgánica rápidamente.	Catalizadores económicos. radiación de baja energía (λ<310 nm) Catalizador modificable químicamente para aprovechar radiación solar. Se puede trabajar a condiciones ambiente.	Se presenta baja eficiencia con luz visible del catalizador sin modificar.	Catalizadores: TiO_2, ZnO, CdS, Fe_yO_x, WO_3.	Domènech et al. (2001)
	No reporta o se repite	No reporta o se repite	20 y 35ºC (efecto pobre). Presión parcial de O_2 (0.2 – 1.0 atm) (efecto pobre). pH 10-12 Concentraciones de 100 ppm	Dabrowsky et al, (2002)
	Catalizador (TiO_2) no tóxico, química y biológicamente inerte. Muy económico.	Foto-oxidación de CN^- más eficiente en PH bajo. Requiere tratamiento posterior para separación de catalizador.	Pudo alcanzar 88% remoción de 400 mg/L de CN^-	Gilpavas (2005)
	No se producen lodos. No se consumen productos químicos. Se pueden remover varios metales, p. ej. Hg, Cr, Pb, Cd, Pb, Ni y Cu.	No reporta o se repite.	No reporta.	Ibhadon y Fitzpatrick (2013)

Tabla 1.5 (Cont.) Características principales de los PAOs fotoquímicos.

UV/H_2O_2				
La radiación promueve la reacción de peróxido para producir radicales. $H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^*$	Oxidante (H_2O_2) muy accesible, térmicamente estable y de simple almacenamiento. No problemas de transferencia de masa (H_2O_2 soluble completamente).	Problemas para tratar aguas de alta absorbancia. Desde λ>254 nm se necesita alta concentración del oxidante (baja sección eficaz de absorción).	No reporta	Domènech et al. (2001)
	Inversión de capital mínima. Operación simple. Técnica comercialmente disponible. H_2O_2 no tiene problema ambiental.	No se generan sub productos tóxicos. pH ato disminuye la eficiencia. Exceso de H_2O_2 puede inhibir OH*(Buxton et al. 1988)	Radiación UV preferible de λ<254 nm Medio alcalino. Hay cantidad óptima de H_2O_2.	Zhou et al. (2013)
UV/O_3				
El ozono produce H_2O_2 que a su vez produce radicales. $O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^*$	Técnica comercialmente disponible. El proceso se mejora con agua residual real, el ambiente es más "conductivo" para la cadena reaccionante.	Altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente. Problemas de transferencia de masa gas-líquido.	No reporta	Domènech et al. (2001)
Para λ<310 nm: $O_3 + hv \rightarrow O_2\ (^1\Delta g) + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2HO^*$	No reporta o se repite	No reporta o se repite	Condiciones de ambiente. pH 12 99% remoción de 250 mg/L de cianuro en 4.1 hr.	Mudliar et al. (2009)
FOTO-FENTON				
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^*$ Hay otras reacciones en cadena que producen O_2, H_2O, HO_2^* El exceso de algún reactivo disminuye la eficiencia.	Fe^{+2} abundante y no tóxico. H_2O_2 de fácil manejo y no tóxico. No se forman compuestos clorados.	Se debe eliminar hierro remanente mediante lodos (floculación). Se debe trabajar pH ácido.	No reporta	Domènech et al. (2001)
	No reporta o se repite	No reporta o se repite	Temperatura ambiente. pH 3, (que no es conveniente para tratar CN^-)	Malato et al. (2002)
PROCESOS FOTOQUÍMICOS FERRIOXALATO Y OTROS COMPLEJOS FE(II)				
$Fe(III)(O_2CR)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{+2} + CO_2 + R^* + O_2^{*-}$	Permite usar luz solar. Reactivos solubles, bajo costo de proceso. Oxidante accesible. Se pueden usar varias sales de hierro.	Difícil alcanzar mineralización completa. Se requiere pH ácido para que exista Fe^{+2} (no conveniente para oxidación de cianuro)	No reporta	Domènech et al. (2001)
	No reporta o se repite	No reporta o se repite	Cataliza Sal de hierro. Condiciones de ambiente. pH 3. No hay reportes para cianuro.	Emilio et al. (2002)

-Par electrón-hueco: El fotón que llega hace migrar al electrón en la molécula dejando un hueco (carga positiva), electrón y carga migran a la superficie para reaccionar con moléculas en superficie (oxidante y reductor). Pueden igualmente no reaccionar y recombinar

1.9 Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV) de cianuro

1.9.1 Efecto de UV

En ausencia de catalizador heterogéneo, TiO_2, la radiación UV genera radicales HO* en el agua, ecuación (1.2), los cuales pueden oxidar el cianuro disuelto. El rendimiento cuántico es la relación entre el número de sucesos definidos que ocurren por fotón absorbido por el sistema (Brieva, 2011). Para la reacción (1.2), este rendimiento es de 30% y 70% para una longitud de onda de 185 y 147 nm respectivamente. Adicionalmente se pueden producir electrones por medio de la ecuación (1.3). Sin embargo, esta reacción tiene menor rendimiento cuántico, 4% a 185 nm, pero contribuye a la generación de más radicales reactivos, ecuaciones (1.4)-(1.5). Estas reacciones son bastante rápidas; a medida que se producen electrones, esos son convertidos instantáneamente en radicales reactivos. La reacción entre CN- y el radical hidroxilo se presenta en la ecuación (1.6) (Dzombak et al., 2006).

$$H_2O + hv \rightarrow HO^* + H^* \quad (1.2)$$

$$H_2O + hv \rightarrow HO^* + H^+ + e^- \quad (1.3)$$

$$O_2 + H^* \rightarrow HO_2^* \quad (1.4)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{*-} \quad (1.5)$$

$$CN^- + OH^* \rightarrow CNO^- + HO_2^* \quad (1.6)$$

La existencia del radical hidroxilo depende del pH de la solución. En soluciones fuertemente alcalinas y cuando la velocidad de reacción del radical con el contaminante es lenta (v.g., $k < 10^7\ s^{-1}$), este radical se puede convertir en su base conjugada O^{*-}, la cual es mucho menos reactiva. En general, una serie amplia de reacciones pueden ocurrir en la radiólisis del agua; más de 30 reacciones de oxidación y reducción cuyo avance depende del pH y de la longitud de onda irradiada (Buxton et al., 1988). Aun así, en el proceso de reacción fotocatalítica heterogénea de cianuro con TiO_2, la cinética de reacción puede ser simplificada y expresada mediante una ecuación de segundo orden con respecto a la concentración de cianuro y oxigeno adsorbidos sobre la superficie de catalizador; a su vez se usan expresiones del tipo Langmuir–Hinshelwood para calcular estas concentraciones en función de las concentraciones del seno del fluido (Barakat et al., 2004; Bozzi et al., 2004; Shirzad et al., 2011).

1.9.2 Efecto del TiO_2

En presencia de catalizador heterogéneo TiO_2 y ausencia radiación UV, el cianuro acuoso se puede adsorber sobre la superficie del sólido. En experimentos de fotocatálisis heterogénea con TiO_2, la solución de cianuro inicial es puesta en contacto con el sólido en oscuridad por un tiempo determinado, generalmente 30 minutos. Posterior a ello, se cuantifica la cantidad de cianuro que queda remanente en la solución y que no fue adsorbido por el catalizador. Finalmente se activa la radiación UV al sistema y se evalúa que cantidad de cianuro que fue removido realmente por efecto de la radiación UV con TiO_2 como catalizador (Farrokhi et al., 2013; Shirzad et al., 2011).

La superficie de TiO_2 se hidrata en presencia de soluciones acuosas y puede convertirse en $TiOH_2^+$, TiOH, o TiO^- según sea el valor de pH de la solución en que se encuentre. La molécula sin carga, TiOH, existe cuando el pH de la solución corresponde al punto isoeléctrico del sólido; en cualquier otro valor de pH, el TiO_2 tendrá carga neta diferente de cero en su superficie y existirá como alguna de las dos moléculas con carga que se presentaron. El punto isoeléctrico se define como el valor de pH en el que un sólido cambia su carga neta superficial como resultado exclusivo de adsorción de iones H^+ u OH^- (Vázquez et al., 2008). El potencial zeta es una medida de la estabilidad de dispersión de un fluido y se mide como la diferencia de potencial entre el medio disperso y la capa estacionaria de un fluido unida a la partícula dispersa (capa de carga opuesta a la carga neta superficial del sólido) (HORIBA Instruments Inc., 2011). El potencial zeta aumenta su magnitud dependiendo de qué tan alejado del punto isoeléctrico esté el pH de la solución. La Figura 1.3 ejemplifica este hecho para el caso específico del TiO_2.

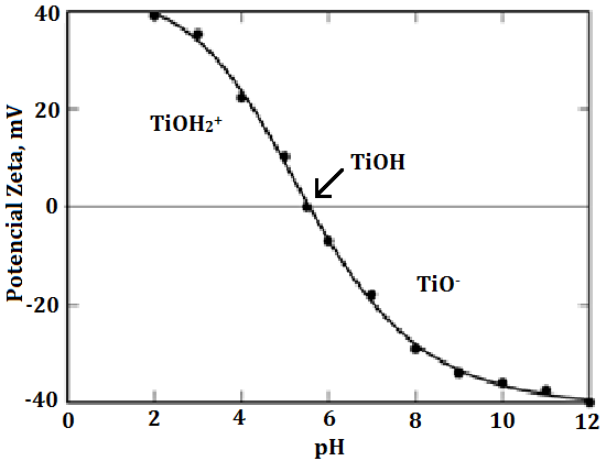

Figura 1.3 Potencial zeta de TiO_2 en suspensión acuosa (1 g/L) en función del pH. Adaptada de Barakat (2005).

Entre mayor sea la magnitud de la carga neta superficial del sólido (mayor potencial zeta), mayor será la tendencia del mismo a adsorber iones que posean carga opuesta, este efecto es más marcado a valores extremos de pH. Adicionalmente, entre más distante este el pH del punto isoeléctrico, más densas se hacen las capas de carga opuesta atraídas. El pH en que se deben tratar las soluciones de cianuro (pH>9.3 para evitar su volatilización) hace que la superficie de TiO_2 se cargue negativamente; esto desfavorece la adsorción del ion CN^-. Aun así, estudios experimentales han presentado porcentajes de adsorción relevantes. Shirzad et al. (2011) reportaron que 2% de cianuro son adsorbidos sobre el sólido a pH = 11, 18% a pH = 9, y 30% a pH = 7 cuando 100 ppm de CN^- se ponen en contacto con 1 g/L de TiO_2 (P-25 70/30 Anatasa/Rutilo). Cuando el pH aumenta a 12.5, la cantidad de cianuro adsorbido es despreciable para ser medida analíticamente. Karunakaran et al. (2011) lo reportaron para 4 g/L de TiO_2 y 250 ppm de CN^-). El tiempo en el que se alcanza el equilibrio ha sido reportado anteriormente como 30 minutos (pH 11, 1 g/L TiO_2 (P-25 anatasa), 26 mg/L de CN^-) (Barakat et al., 2004).

1.9.3 Efecto del TiO_2/UV

En el sistema reaccionante TiO_2/UV ocurren tres procesos que contribuyen a la eliminación de cianuro en solución: (i) La fotólisis del agua (sección 1.9.1); (ii) La adsorción de cianuro sobre TiO_2 (sección 1.9.2); y (iii) La fotocatálisis heterogénea de CN^-. La absorción de radiación UV, con energía igual o mayor que la banda prohibida (o band gap de su nombre en inglés) del semiconductor TiO_2, inicia las reacciones fotocatalíticas. El band gap es la diferencia de energía entre los niveles atómicos de valencia y de conducción de la molécula. De este modo, las reacciones se ven favorecidas a medida que decrece la longitud de onda irradiada. También el catalizador puede ser modificado químicamente para que sea excitado por radiación visible (400-750 nm) (v.g., usando molibdeno (López, 2013)).

Un proceso reactivo heterogéneo involucra al menos cinco pasos o etapas: 1. Difusión de reactivos a la superficie del catalizador; 2. Adsorción de estos en la superficie; 3. Reacción superficial; 4. Desorción de productos; y 5. Difusión de productos desde la superficie hacia el seno del fluido (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013; Fogler, 1999). En el caso de la de fotocatálisis heterogénea, este proceso incluye las siguientes reacciones:

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \tag{1.7}$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + OH^* \tag{1.8}$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH^* \tag{1.9}$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{*-} \tag{1.10}$$

La excitación del semiconductor produce un par electrón-hueco en su estructura que se puede representar mediante la ecuación (1.7) (Chong et al., 2010). El par $e^- - h^+$ formado en la superficie puede reaccionar con moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador o por el contrario, recombinarse liberando la energía absorbida en forma de calor. Este par reacciona rápidamente con agua, ion hidróxido, componentes orgánicos u oxígeno. La reacción con agua es predominante ya que las moléculas son más abundantes que las de contaminante; la oxidación de agua y el ion OH^- se representa en las reacciones (1.8) y (1.9). El radical HO* producido puede degradar fácilmente el ion cianuro que está adsorbido sobre el catalizador o el que está en la solución a cianato mediante la ecuación (1.6). Para evitar la recombinación de las cargas $e^- - h^+$ debe existir un componente que reaccione con los electrones formados. Este componente generalmente es el oxígeno, la reacción de reducción de oxígeno es la ecuación (1.10). Los radicales de oxígeno producidos también pueden participar en la degradación de materia orgánica.

1.9.4 Condiciones de operación

Uno de los tipos de operación que se publican ampliamente para la reacción de oxidación fotocatalítica de cianuro con TiO_2 es la operación batch con el catalizador sólido en suspensión. El sistema consiste básicamente de un reactor fotocatalítico equipado con una lámpara de radiación UV y orificios superficiales para la medición de variables de proceso. Un esquema típico se presenta en la Figura 1.4.

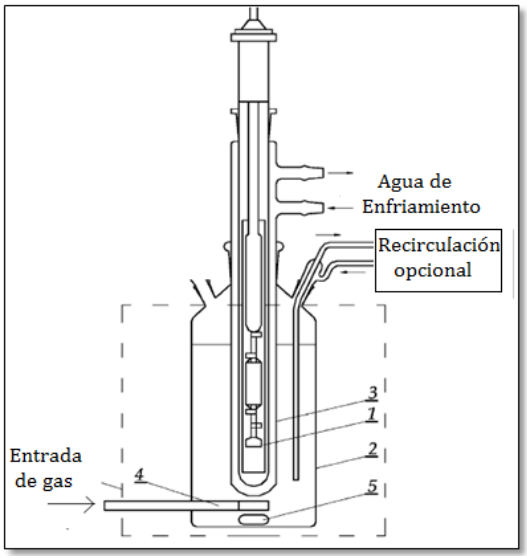

Figura 1.4 Esquema de operación tipo batch para oxidación fotocatalítica de cianuro. 1. Lámpara de radiación UV, 2. Reactor de vidrio, 3. Refrigeración de lámpara de radiación, 4. Entrada de gas difuso, 5. Agitador magnético.
Adaptada de Dabrowsky et al. (2002).

Son muchas las variables de proceso que pueden afectar la eficiencia de remoción. De ellas, las que más se destacan son la dosificación de catalizador, el pH, la concentración de cianuro, la concentración de metales en solución, y la longitud de onda irradiada. La evidencia experimental del efecto de todas estas variables de proceso se resume en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6 Condiciones de operación para oxidación fotocatalítica de cianuro en reactor batch con TiO_2 en suspensión.

		Dabrowsky et al. 2002	Barakat et al. 2004	Farrokhi et al. 2013	Shirzad et al. 2011
Parámetro	**Unidad**	**Valor**	**Valor**	**Valor**	**Valor**
Catalizador	-	Anatasa	Degussa P-25	P-25 (80/20 anat/rut)	P-25 (70/30 anat/rut)
Área catalizador	m^2/g	8.6	50	50 +/- 15	50 +/- 15
Vol. Reacción	mL	800	1500	1000	1000
pH	-	10 a 12	11	3, 7 y 11	3, 5, 7, 9 y 11
Masa catalizador	g/L	0.8	1	1	1
$[CN^-]$ máxima	ppm	100	26	200	200
Tiempo reacción	min	60	240	120	120
Gas usado	-	O_2 o aire	aire	No reporta	No reporta
Flujo de gas	L/h	10 a 20	no reporta	No reporta	No reporta
Temperatura	°C	20 a 35	no reporta	25	22 a 25 °C
Presión	atm	1[a]	1[a]	1	1
%remoción máximo[b]	%	80	99.4	58% (pH 7) 20% (pH 11)	60% (pH 7) 20%(pH 11)
Metal en solución	-		Cu(ll)		
Relación Metal:CN	mol/mol	No	10	No	No
%remoc. Con metal	%		100%		
Longitud onda	nm	no reporta	228 a 420	247.3	247.3
Potencia	W	150	200	125	125
Intensidad lumínica	uw/cm^2	no reporta	no reporta	1020	1020

a: no mencionada, se supone a partir de descripción del montaje.
b: remoción máxima para la concentración máxima estudiada.

Con base en la concentración de cianuro de ARIs de minería del oro (500 a 5500 mg/L, sección 1.8), se nota que las presentadas en la Tabla 1.6 son muy bajas. Por otro lado, extrañamente se encuentran estudios realizados a pH menores que 10 (Farrokhi et al. 2013; Shirzad et al. 2011), lo cual no es viable ambientalmente por la formación ácido cianhídrico. Los autores que no reportan el uso de oxígeno en el proceso de reacción obtienen bajas conversiones de cianuro; el oxígeno ha sido reportado como aceptor de los electrones formados en la excitación por radiación de TiO_2, lo que hace que se complete el ciclo de regeneración del catalizador (Chong et al. 2010; Barakat et al. 2004). La modificación del catalizador con deposición de metales de transición (*v.g.*, Cu) sobre su superficie puede mejorar la eficiencia del proceso reaccionante (Chong et al. 2010). Es de esperarse entonces que en presencia de cobre (II) el porcentaje de remoción sea superior. Finalmente, en los trabajos descritos en la Tabla 1.6, 1 g/L de TiO_2 ha sido la concentración óptima reportada del proceso para alcanzar la mayor remoción de CN^- y en el menor tiempo posible.

1.10 Fotocatálisis homogénea (H_2O_2/Cu/UV) de cianuro

1.10.1 Efecto del H_2O_2

El H_2O_2 puede oxidar cianuro libre y asociado a complejos débiles formando compuestos menos tóxicos como cianato y, cuando se agrega en exceso, nitritos, carbonatos y eventualmente nitratos. Las reacciones involucradas, que también pueden ser catalizadas por cobre, se presentan a continuación (Kitis et al., 2005).

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O \quad (1.11)$$

$$OCN^- + 3H_2O_2 \rightarrow NO_2^- + CO_3^{-2} + 2H_2O + 2H^+ \quad (1.12)$$

$$NO_2^- + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + 3H_2 \quad (1.13)$$

El potencial redox de CN^- a 25^0C es de alrededor de -1.5 V (Pedraza-Avella et al., 2008) y el de H_2O_2 es de 1.78 V (Doménech et al., 2001). Esta diferencia de 3.28 V hace factible termodinámicamente la oxidación de CN^- por H_2O_2. Sin embargo, el efecto del H_2O_2 en las reacciones anteriores se ve disminuido a medida que el pH de la solución aumenta, pues este mismo se descompone para formar agua y oxígeno gaseoso, ecuaciones (1.14)-(1.15), Sarla et al., 2004). La remoción de cianuro solamente mediante reacción con H_2O_2 es lenta, en soluciones de 100 mg/L de CN y 150 mg/L de H_2O_2 (dosis más efectiva en un rango 0 a 300 mg/L de H_2O_2) se ha logrado remover solo cerca del 20%, a $8 < pH < 11$, en 2 horas de reacción (en pH = 8 llega a ser del 45% en 5 horas) (Kitis et al., 2005). Se pueden lograr mejores resultados de remoción con un mayor exceso de H_2O_2 (Sarla et al., 2004).

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \quad (1.14)$$

$$H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow H_2O + O_2 + HO^- \quad (1.15)$$

1.10.2 Efecto de H_2O_2/UV

El uso de H_2O_2 en conjunto con radiación UV produce radicales OH*, ecuación (1.16), este proceso es más efectivo en la descontaminación de aguas que cada uno de los dos por separado (Sarla et al., 2004). El sistema H_2O_2/UV ha sido usado satisfactoriamente para oxidar pesticidas persistentes, colorantes, saborizantes, compuestos farmacéuticos y peligrosos (EPA, 2015). La reacción (1.16) ocurre principalmente en longitudes de onda menores a 300 nm (Trussell Technologies, 2015). El radical hidroxilo reacciona rápidamente para recombinarse o para oxidar materia orgánica o inorgánica; por lo que, en las aplicaciones de tratamiento de aguas, las dosis de peróxido de hidrógeno deben ser altas (KWR, 2011). Sin embargo, cuando la concentración de H_2O_2 es muy alta, puede presentar un efecto inhibitorio en la reacción ya que este H_2O_2 puede atacar los radicales

HO* producidos (Wang y Hong, 1998). La reacción entre el radical hidroxilo y el ion cianuro para producir cianato es como se presentó anteriormente en ecuación. (1.6).

$$H_2O_2 \rightarrow 2HO^* \tag{1.16}$$

1.10.3 Efecto de H_2O_2/Cu/UV

Existen varios metales que aumentan la capacidad de transferencia de oxígeno de H_2O_2 y también catalizan la oxidación de CN^- con H_2O_2. Entre ellos están el Vanadio, Tungsteno, Plata, y Cu (Huang et al., 1993; Freeman, 1989). No obstante, el cobre se caracteriza por ser más económico, relativamente menos tóxico, y ser ampliamente empleado en la catálisis de procesos fotocatalíticos (Chiang et al., 2003). Adicionalmente, las aguas residuales de industria minera contienen altas concentraciones de cobre, proveniente del mineral de oro, que podría ser utilizado en el proceso reactivo de oxidación de cianuro.

En ausencia de un ligando, los iones de cobre se hidrolizan a medida que el pH de la solución aumenta produciendo especies como $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$ y $Cu(OH)_4^{-2}$. Sin embargo, en presencia de CN^-, los iones Cu^{+2} reaccionan para producir un complejo cúprico de cianuro, $Cu(CN)_2$, el cual es inestable y se reduce rápidamente a Cu^{+1} y cianógeno (C_2N_2), ecuaciones (1.17)-(1.18) (Barakat, 2005), Posteriormente, el cianógeno se puede descomponer en CN^- y CNO^-, ecuación (1.19) (Lee, 2002). Esto también contribuye a la oxidación de ion cianuro. Los iones de Cu^{+2} pueden adicionalmente formar otros complejos con CN^-, ecuaciones (1.20)-(1.22) (Lu et al., 2002), los cuales tienen mayor afinidad para reaccionar con H_2O_2 mejorando la eficiencia de remoción de cianuro (Sarla et al., 2004). Adicional a estas dos vías catalíticas, los iones de cobre catalizan la reacción directa de oxidación de CN^- con H_2O_2 y la oxidación de los mismos complejos cobre/cianuro (Khodadadi, 2005).

$$Cu^{+2} + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2 \tag{1.17}$$

$$2Cu(CN)_2 \leftrightarrow 2CuCN + C_2N_2 \tag{1.18}$$

$$C_2N_2 + 2OH^- \rightarrow H_2O + CN^- + OCN^- \tag{1.19}$$

$$Cu^{+2} + 2CN^- \leftrightarrow Cu(CN)_2^- \tag{1.20}$$

$$Cu(CN)_2^- + CN^- \leftrightarrow Cu(CN)_3^{-2} \tag{1.21}$$

$$Cu(CN)_3^{-2} + CN^- \leftrightarrow Cu(CN)_4^{-3} \tag{1.22}$$

Por otra parte, los iones Cu^{+2} pueden alterar la oxidación de cianuro a través de un ciclo de óxido-reducción entre Cu^{+2} y Cu^{+1} que involucra las especies O_2^-, las cuales pueden reaccionar con Cu^{+1} para producir H_2O_2. Esta reacción genera radicales HO* a través de una reacción muy semejante a la de Fenton. Esto contribuye a la oxidación de cianuro. Las reacciones involucradas se presentan a continuación (Voelker et al., 2000; Ozawa y Hanaki, 1991).

$$Cu^{+2} + e^- \rightarrow Cu^{+1} \quad (1.23)$$

$$Cu^{+1} + O_2^- + 2H^+ \rightarrow Cu^{+2} + H_2O_2 \quad (1.24)$$

$$Cu^{+2} + O_2^- \rightarrow Cu^{+1} + O_2 \quad (1.25)$$

$$Cu^{+1} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{+2} + HO^* + HO^- \quad (1.26)$$

1.10.4 Condiciones de operación

En la literatura se encuentran algunos trabajos sobre oxidación fotocatálitica homogénea de cianuro a escala laboratorio. El esquema de reacción consiste de un reactor cilíndrico con la fuente de radiación inmersa en la solución reaccionante. La agitación puede ser magnética o con burbujeo de aire. El esquema es muy similar al de la Figura 1.4. Un resumen de condiciones de proceso empleadas se presenta en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7 Condiciones de operación para oxidación fotocatalítica de cianuro en reactor batch mediante H_2O_2/UV.

Parámetro	Unidad	Valor	Valor	Valor
		(Malhotra et al., 2005)	(Sarla et al., 2004)	(Dabrowsky et al., 2005)
Vol. Reacción	mL	1000	1000	-
pH	-	10.5	10	12
$[CN^-]_0$	mg/L	100	100	20
$[H_2O_2]_0$	mM	35.3	35.3	5
Tiempo de reacción	min	40	40	15
Temperatura	^{0}C	-	20	20
Remoción	%	100	100	100
Tipo de catalizador	-	No	Cu^{+2}	No
[Catalizador]	mg/L	-	12.5-75	-
Remoción catalizada	%	-	100	-
Longitud onda	nm	253	254	-
Potencia	W	25	25	150
Intensidad lumínica	uw/cm^2	-	48	-

En general, la concentración de cianuro inicial estudiada en estos trabajos es baja. Sin embargo, otros autores han empleado concentraciones mayores, 300 mg/L, usando el proceso H_2O_2/Cu, alcanzando oxidación mayor al 90% (Pak y Chang, 1997). Para el sistema H_2O_2/UV, la longitud de onda de 254 nm presenta la mayor eficiencia para producir radicales HO* a partir de H_2O_2. Las condiciones de temperatura y presión son de ambiente.

1.11 Conclusiones

La minería en Colombia es un motor económico importante, el oro es uno de los tres minerales más producidos y su obtención se hace generalmente por el proceso de cianuración, en el que el cianuro, se usa en exceso. Esto genera altas concentraciones en las aguas residuales del proceso. Aunque hay normas legales para eliminar el cianuro en estas aguas antes de ser vertidas, estas no son cumplidas en muchas empresas de beneficio de oro a nivel regional.

Los PAOs reúnen ventajas económicas como el bajo costo de reactivos, no generación de lodos y la posibilidad de operar a pH alcalino (el que ya poseen las aguas residuales reales) y ambientales como la no generación de subproductos tóxicos en comparación a los métodos tradicionales de tratamiento de aguas. En especial, los procesos fotoquímicos aceleran el proceso reactivo y disminuyen la cantidad de reactivos a usar. Los procesos que se entrevén como los más adecuados para el tratamiento de cianuro en el agua residual de interés son aquellos que incluyen el uso de TiO_2/UV y H_2O_2/UV. La formación de ácido cianhídrico a pH menores a 9 y la alta concentración de cianuro esperada descartan otros procesos que se puedan usar, *v.g.* foto fenton y fotólisis del agua, respectivamente.

La cantidad de sólidos en suspensión afecta la absorción de luz por la solución. El agua residual proveniente de obtención de oro mediante cianuración contiene alta concentración de estos. Ello plantea la posibilidad de requerir tratamientos previos (*v. g.*, coagulación-floculación) a la aplicación de PAOs fotoquímicos.

El proceso de fotocatálisis heterogénea elimina cianuro por varias vías. El TiO_2 puede adsorber cianuro sobre su superficie y la radiación UV genera la oxidación del cianuro que se encuentra en el seno del fluido y del que se encuentra en adsorbido sobre la superficie del sólido. El proceso de fotocatálisis con H_2O_2 oxida cianuro por reacción directa con H_2O_2 e indirecta con HO*. Adicionalmente, la presencia de Cu^{+2} cataliza estas reacciones de oxidación.

Las condiciones de operación no implican gastos operativos considerables ya que se realiza a temperatura y presión ambiente. La potencia necesaria de radiación UV puede ser disminuida mediante la modificación del catalizador TiO_2 hasta llegar a ser útil la radiación solar. El TiO_2 posee las mejores propiedades químicas, físicas, ambientales y de economía frente a otros posibles catalizadores sólidos para la oxidación de cianuro.

2.Materiales y Métodos

2.1 Introducción

Para realizar el seguimiento a los procesos avanzados de oxidación seleccionados para la eliminación de cianuro: fotocatálisis homogénea con H_2O_2 y fotocatálisis heterogénea con TiO_2, se implementaron varias técnicas analíticas para la medición del contaminante principal (cianuro, CN^-), su subproducto inmediato (cianato, OCN^-), concentración de H_2O_2, de NO_3^- (la sal de mayor estado de oxidación del cianuro), demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT). Los reactivos requeridos para cuantificar estos componentes y para realizar el muestreo de un vertimiento industrial, del que se habla en la sección 3, se enlistan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reactivos usados en las diferentes técnicas analíticas

Reactivo	Formula	Pureza	Proveedor
Ácido barbitúrico	$C_4H_4N_2O_3$	99% peso	Alfa Aesar
Ácido nítrico	HNO_3	65% peso	Merck
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	95-97% peso	Merck
Cianuro de potasio	KCN	97% peso	Panreac
Cloramina-T	$CH_3C_6H_4SO_2NClNa{\cdot}3H_2O$	Para análisis	Carloerba
Cloruro de sodio	NaCl	99-100.5%	Carloerba
Dióxido de titanio	TiO_2	85%anat.-15% rut.	Degussa P25
Hidróxido de sodio	NaOH	97% peso	Carloerba
Nitrato de plata	$AgNO_3$	99.8% peso	Panreac
Oxido de manganeso IV	MnO_2	90% peso	Merck
p-dimetilaminobenzal-rodanina	$C_{12}H_{12}N_2OS_2$	99% peso	Acros
Permanganato de potasio	$KMnO_4$	99% peso	Panreac
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	30% peso	Quiminet
Piridina	C_5H_5N	99% peso	Mallinckrodt
Sulfato de cobre	$CuSO_4$	99% peso	SigmaAldrich
Tiosulfato de sodio	$Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$	99.5-101.0% peso	Panreac
Tiocianato de potasio	KSCN	98.5% peso	Merck
Alumbre férrico	$(NH_4)Fe(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$	99.0-102.0% peso	Merck

Tabla 2.1 (Cont.) Reactivos usados en las diferentes técnicas analíticas

Adicionales para preservación en muestreo			
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	100% peso	Merck
Acetato de sodio	$C_2H_3O_2Na{\cdot}3H_2O$	>99% peso	Honeywell
Yoduro de potasio	KI	99% peso	Honeywell
Ácido clorhídrico	HCl	37% peso	Honeywell
Sulfato de manganeso	$MnSO_4{\cdot}H_2O$	99-101% peso	Panreac
Acetato de plomo	$Pb(CH_3COO)_2{\cdot}3H_2O$	99.5-103.0% peso	Panreac
Etilendiamina	$C_2H_8N_2$	99% peso	Merck
Arsenito de sodio	$NaAsO_2$	0.1N	Merck
Acetato de zinc	$Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$	99.5-101.0 % peso	Panreac
Dicromato de potasio	$K_2Cr_2O_7$	99% peso	Panreac
Azida de sodio	NaN_3	>99% peso	Merck
Papel de almidón y KI	-	-	Macherey-Nagel
Papel de acetato de plomo	-	-	Macherey-Nagel

2.2 Cuantificación de cianuro

La cuantificación del ion cianuro se puede hacer por métodos volumétricos o potenciométricos. Entre ellos se encuentran:

- El método de Liebig.
- La titulación con nitrato de plata, $AgNO_3$, y yoduro de potasio, KI.
- El método de Volhard.
- El método del electrodo de ion selectivo.
- La titulación con $AgNO_3$ y p-dimetilaminobenzalrodanina (p-DMABR).

La *valoración de Liebig* es una de las pocas valoraciones complejo-métricas satisfactorias en la que interviene un ligando monodentado. En el método de Liebig clásico, se valora la solución que contiene CN^- con una solución estándar de $AgNO_3$. La reacción forma un complejo incoloro soluble, $Ag(CN)_2^-$, ecuación (2.1). La constante de formación total de esta reacción es $1.26x10^{21}$. Al agregar un exceso mínimo de plata ocurre una reacción de precipitación, ecuación (2.2). El sólido formado, $Ag[Ag(CN)_2]$, tiene un producto de solubilidad de $5x10^{-12}$, es de color blanco, y la turbidez que causa señala el final de la valoración (Fisher and Peters, 1969).

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- \quad (2.1)$$

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightarrow Ag[Ag(CN)_2] \quad (2.2)$$

Este método tiene varias dificultades ya que a concentraciones menores de 26 $mg{\cdot}L^{-1}$ de CN^- se afecta la exactitud de su cuantificación por concentración significativa de HCN. Adicionalmente, excesos locales de plata, Ag, forman un sólido el cual se re-disuelve difícilmente a medida que la concentración de cianuro disuelto disminuye. Experimentos con este método mostraron dificultades a la hora de observar el punto

final de valoración ya que el aparecimiento de la turbidez es casi que imperceptible; esto requeriría del uso de un turbidímetro para ser siempre consistente con el punto final. Estos inconvenientes descartaron la valoración de Liebig para ser usada en este trabajo.

En la *Titulación con $AgNO_3$ y KI*, la adición de $AgNO_3$ a la solución de CN^- genera la reacción (2.1). En presencia de indicador de KI, un exceso de $AgNO_3$ genera una reacción de precipitación, ecuación (2.3).

$$KI + Ag^+ \rightarrow AgI + K^+ \tag{2.3}$$

El precipitado formado, AgI, es de color amarillo opalescente, su aparición causa turbidez e indica el final de la titulación. Este método presentó dificultades semejantes al método de Liebig en cuanto a la determinación del punto final.

El método de *electrodo de ion selectivo* es recomendado para concentraciones de cianuro entre 0.05 y 10 $mg \cdot L^{-1}$. El tipo de medición es potenciométrico y puede ser afectado por algunas interferencias (presencia de halógenos, sulfuros, y/o complejos de Ag). El equipo necesario consiste de un medidor de iones, un electrodo selectivo de cianuros y un electrodo de referencia. Adicionalmente, se requiere una curva de calibración con una solución de cianuro estandarizada. La medición consiste en la interpretación de la lectura del equipo al sumergir el electrodo en la solución (Londoño et al., 2010). Este método se intentó consolidar con el equipo disponible en el laboratorio pero los resultados de la calibración no fueron satisfactorios. Ello, sumado al costo y al corto tiempo de vida útil del electrodo selectivo a cianuros (1 año aproximadamente), pone en desventaja este método de cuantificación de cianuros para ser usado en este trabajo.

En el *método de Volhard*, a la solución de CN^- se adiciona un volumen conocido de $AgNO_3$; la cantidad adicionada debe garantizar que todo el CN^- reaccione como lo indica la ecuación (2.4). El exceso de $AgNO_3$ agregado se puede cuantificar mediante titulación con SCN^-, ecuación (2.5), en presencia de indicador de alumbre férrico. Un exceso mínimo de SCN^- reacciona formando el complejo $Fe(H_2O)_5(SCN)^{+2}$, ecuación (2.6), que es de color rojo y que indica el final de la titulación (Clavijo Diaz, 2002).

$$2Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag_2(CN)_{2(s)} \tag{2.4}$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN_{(s)} \tag{2.5}$$

$$Fe(H_2O)_6^{+3} + SCN^- \rightarrow Fe(H_2O)_5(SCN)^{+2} + H_2O \tag{2.6}$$

Este método se implementó en el laboratorio. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios y se logró validar el método; no obstante, éste método involucra un consumo importante de reactivos que lo hace costoso.

Respecto al método de titulación con $AgNO_3$ y p-DMABR, el cianuro en solución alcalina (como cianuro libre, CN^-) se titula con $AgNO_3$ para formar un complejo de cianuro, $Ag(CN)_2^-$, ecuación (2.1). Cuando todo el CN^- ha formado este complejo, un exceso

mínimo de $AgNO_3$ (0.1 mg·L^{-1}, aprox.) es detectado por el indicador p-DMABR, el cual hace que la solución cambie de color amarillo a color salmón. El método es recomendado para concentración de CN^- mayor a 1 mg·L^{-1} (APHA, 2005).

Este procedimiento se usó para cuantificar el CN^- presente en varias disoluciones de una solución estandarizada mediante el método de Volhard (939.2 mg·L^{-1} de CN^-). Los resultados obtenidos reflejaron que éste método es adecuado cuando el volumen de titulante es igual o superior a 2 mL y que el error en la concentración obtenida es de 0.81±0.91%.

Finalmente, entre los dos métodos seleccionados como adecuados para la cuantificación de CN^-, método de Volhard y de titulación con p-DMABR, este último ofreció muy buenos resultados con ventajas tanto operativas como económicas. Por esto, **el método de titulación con p-DMABR se seleccionó para la cuantificación de CN^- en el desarrollo de este trabajo**.

Cuando se tiene CN^- en concentraciones entre 5 y 200 µg/L, los métodos volumétricos no son adecuados para su cuantificación. En este caso se debe emplear un método colorimétrico con cloramina T y reactivo de piridina-ácido barbitúrico. Así, el ion CN^- se convierte en CNCl mediante reacción con el cloro activo del reactivo cloramina T, a pH < 8, ecuación (2.7). El CNCl se acumula en el anillo de piridina, formando un producto intermedio que se combina con dos moléculas de ácido barbitúrico, $C_4H_4O_3N_2$, ecuación (2.8), produciendo un tinte polimetino, $C_{13}H_{10}O_6N_4$ que tiene máxima absorbancia a 575 y 582 nm (Nollet y De Gelder, 2000).

$$CN^- + Cl_2 \rightarrow CNCl + Cl^- \tag{2.7}$$

$$C_5H_5N + CNCl + 2C_4H_4O_3N_2 \rightarrow NH_2CN + HCl + C_{13}H_{10}O_6N_4 \tag{2.8}$$

Su procedimiento se implementó de acuerdo al método estándar 4500-CN^- E (APHA, 2005). La medición de absorbancia se hizo con espectrofotómetro NANOCOLOR UV/VIS MN. La curva de calibración obtenida se presenta en la Figura 2.1. La técnica colorimétrica cumplió la ley de Labert-Beer. La ecuación de ajuste se presenta en la ecuación (2.9), dónde Abs es el valor de la absorbancia medida a 578 nm.

$$\left[\frac{\text{mg } CN^-}{\text{L}}\right] = 216.732 \cdot \text{Abs} - 2.100 \tag{2.9}$$

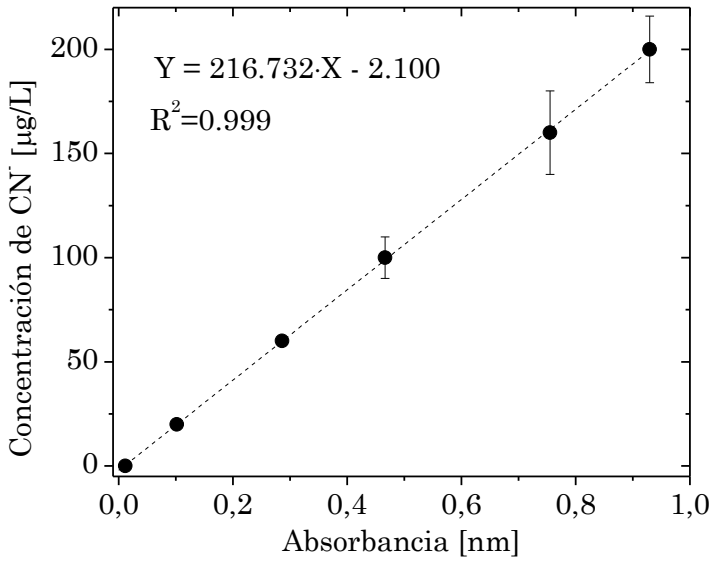

Figura 2.1 Curva de calibración para cuantificación de CN^- colorimetría.

2.2.1 Pretratamiento de las muestras por destilación

Los métodos titulométrico y colorimétrico descritos anteriormente son útiles para cuantificar cianuro solo en forma de cianuro libre (CN^- o HCN). En presencia de metales de transición, el cianuro existe en forma de complejos con estos metales, siendo el hierro el que provee los complejos más estables (Barakat, 2005). Para convertir el cianuro de estos complejos a cianuro libre, se debe usar la técnica de destilación. Esta destilación permite, adicionalmente, purificar la muestra y eliminar interferencias que afectan los métodos analíticos de titulación y colorimetría que se describieron. El procedimiento consiste en acidificar la muestra para promover la formación de HCN, el cual es muy volátil. Una vez volatilizado, se recoge en una solución alcalina para convertirlo nuevamente en su forma iónica CN^- (APHA, 2005).

2.2.1.1 Montaje

El esquema del montaje de destilación se presenta en la Figura 2.2. Este consiste de una fuente de calentamiento que lleva la solución de HCN hasta ebullición. El vapor y gas liberados pasan por un condensador que retorna el vapor a la solución. El gas, HCN, sigue a un tubo de absorción que contiene una solución alcalinizada con NaOH. Al pasar por esta solución, el HCN se convierte nuevamente a CN^-. El desplazamiento de gas y vapor es ayudado por un sistema de succión con una bomba de vacío. La concentración máxima recomendada de CN^- en la solución de ebullición es 10 $mg \cdot L^{-1}$.

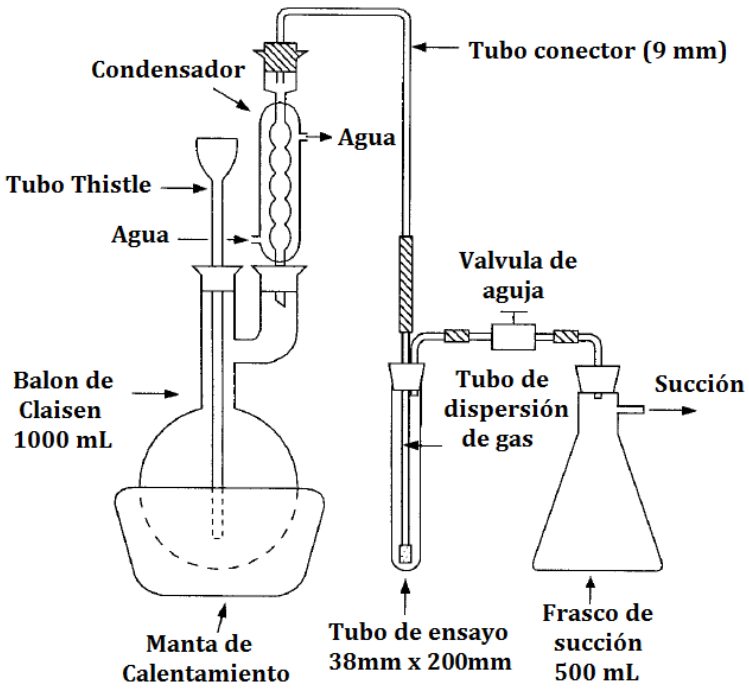

Figura 2.2 Esquema de la destilación de cianuro. Adaptado de APHA (2005).

Después de realizar el montaje del equipo, se debe seguir el siguiente procedimiento: Agregar 500 mL de muestra con cianuro por el tubo Thistle. Agregar entre 10 y 225 mL de solución de NaOH 0.067 M al tubo de absorción. Este volumen se debe optimizar de manera que permita absorber todo el HCN. Encender el sistema de succión. Una succión adecuada debe proveer de 1 a 2 burbujas por segundo en el balón de ebullición. Adicionar 50 mL de solución de H_2SO_4 1:1 por el tubo Thistle y enjuagar con un poco de agua destilada. Calentar rápidamente hasta ebullición, este calentamiento debe permitir entre 40 y 50 gotas por minuto de condensado. Dejar en reflujo por al menos 1 hr.

2.2.1.2 Línea de succión

El sistema de succión debe proveer un burbujeo adecuado en la solución de ebullición. Esto se realizó mediante un controlador de rota evaporador Heidolph –vac control automatic. Las conexiones del controlador se presentan en la Figura 2.3.

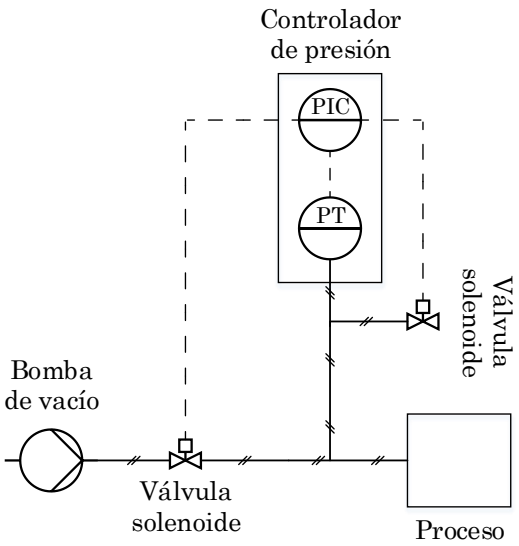

Figura 2.3 Conexiones del controlador de vacío. La válvula antes del controlador es una válvula de alivio

2.2.1.3 Destilación y recolección

Según la Figura 2.2, el orificio principal del balón de Claissen contiene un corcho perforado a través del cual pasa el tubo Thistle que llega hasta el fondo del balón. Por este tubo entra el aire que burbujea en la solución para arrastrar el HCN y se realiza la carga de las soluciones de cianuro y H_2SO_4.

El orificio lateral del balón se conecta a un condensador esmerilado. El fluido de servicio se conecta al condensador. El condensador está unido a un tubo de 9 mm de diámetro doblado en U por medio de un corcho. Este tubo llega al fondo del tubo de absorción de 4 cm de diámetro exterior y 32 cm de altura. El tubo de 9 mm tiene una unión con manguera de vacío que le da flexibilidad al sistema de conexión. Adicionalmente, posee un material poroso en su extremo (Duran 25 205 0405 filter discuith grass sim).

El fondo del tubo de absorción se llena de perlas de vidrio que junto con el material poroso del tubo de 9 mm disminuyen el tamaño de la burbuja gaseosa y distribuyen su flujo. El tubo de absorción tiene un corcho en el que se conecta un tubo que sigue a las trampas y luego a la bomba de vacío. Todo el sistema esta sujetado con pinzas a soportes universales.

2.2.1.4 Sistema de calentamiento y enfriamiento

El sistema de calentamiento consistió de una manta de calentamiento tipo 98-1 C. El agua de servicio para el condensador se enfrió mediante uso de un baño termostatado Julabo F-12.

2.2.1.5 Optimización de variables en el montaje

Debido a la carencia de algunas especificaciones en la organización de los aparatos y variables de proceso, se hicieron algunos ensayos de recuperación de cianuro con muestras de concentración de conocida. Estos ensayos se resumen a continuación.

El *fluido de servicio* fue inicialmente agua del grifo, pero esta permitía condensación en los tubos. Frente a ello se usó el baño termostatado mencionado anteriormente para disminuir la temperatura del agua de servicio. Una temperatura de 10^0C fue suficiente para condensar todo el vapor producido. *Las uniones* con manguera y corchos se deben sellar con teflón. El *set point del controlador de vacío* debe estar en 755 mbar (puede cambiar dependiendo la presión atmosférica del sitio).

El sistema de succión se debe mantener abierto a la atmósfera (no tapar el tubo Thistle). *La altura del lecho de perlas* en el tubo de absorción se varió entre 5 y 10 cm. La altura óptima para la recuperación de cianuro fue 8 cm, alturas mayores permiten paso de líquido burbujeante a la trampa vacío.

El *tiempo de destilación* se analizó para tiempos mayores a 1 hr sin mejoras significativas en el porcentaje de recuperación. El *volumen de agua* en el tubo de absorción debe ser 150 mL. Volumen superior permite paso del líquido a la trampa de vacío y un volumen menor disminuye la eficiencia de la destilación para recuperar cianuro debido a que se disminuye el tiempo de residencia.

2.2.1.6 Manejo de interferencias

Existen varias sustancias que interfieren en los procesos de destilación y cuantificación de cianuro. Estas sustancias con su respectivo efecto y tratamiento se resumen en la Tabla 2.2. Esto se debe tener en cuenta a la hora de realizar el muestreo y preservación de un agua residual real. Una descripción más detallada del procedimiento para el tratamiento de estas interferencias se encuentra en la guía de preservación de las muestras industriales de aguas con cianuro en el Anexo A.

Tabla 2.2 Sustancias que interfieren en la cuantificación de cianuro (APHA, 2005).

Sustancia	Efecto	Tratamiento con
S^{-2}	Convierte CN^- a SCN^-	Acetato de plomo
CO_3^{-2}	Espuma en solución de absorción	$Ca(OH)_2$
Aldehídos	Convierte CN^- a cianohidrinas	Etilendiamina 3.5%
NO_2^-	Forma HCN con orgánicos	Ácido sulfámico
SO_3^{-2}	Reacciona con cloramina T	H_2O_2 al 30%
Azucares	Producción de cianohidrinas	Etilendiamina al 3.5%
Oxidantes, Cl_2 y H_2O_2	Oxidan CN^- a OCN^-	$NaAsO_2$ 100 $mg \cdot L^{-1}$

El detalle que se ha descrito para el pretratamiento por destilación se debe a la dificultad para su consolidación en el laboratorio, pues las variables de proceso que se deben ajustar son muchas.

2.3 Determinación de DQO

La determinación de DQO se hizo mediante reflujo cerrado y posterior colorimetría. La digestión de la muestra se hizo con $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4/Ag_2SO_4$. En el medio ácido proporcionado por H_2SO_4, el ion dicromato, $Cr_2O_7^{-2}$, puede oxidar la materia orgánica e inorgánica mientras que el cromo se reduce de Cr^{+6} a Cr^{+3}. El sulfato de plata, Ag_2SO_4, se usa como catalizador de esta reacción. Algunas interferencias que puede tener el método como los iones cloruro y bromuro en concentración mayor a 1500 mg/L no se presentaron en las muestras de análisis.

Se utilizaron las substancias de la empresa Macherey-Nagel las cuales consistieron de dos reactivos R_1, R_2 y paquetes de tubos de ensayo. El reactivo R_1 contiene H_2SO_4 y los reactivos de Cr mientras que el reactivo R_2 contiene $HgSO_4$ y Ag_2SO_4 para eliminar interferencias por cloruros y catalizar la digestión, respectivamente. El procedimiento consistió en la mezcla de cantidades estandarizadas de R_1, R_2 y la muestra de análisis en un tubo de ensayo (2, 0.2, y 2 mL, respectivamente). Digestión a 160^0C por 30 minutos, reposo hasta temperatura ambiente y medición de absorbancia a la longitud de onda correspondiente. La medición de absorbancia se hizo con un espectrofotómetro NANOCOLOR UV/VIS MN. Esta se realizó con dos métodos diferentes dependiendo si la DQO era o no mayor a 160 $mg \cdot L^{-1}$ de O_2. Para DQO entre 15 y 160 $mg \cdot L^{-1}$ de O_2 se midió la concentración de $Cr_2O_7^{-2}$ residual a 436 nm mientras que para DQO entre 160 y 1500 $mg \cdot L^{-1}$ de O_2 se midió la concentración de Cr^{+3} producido a 620 nm.

2.4 Determinación de amonio

La determinación de amonio se hizo mediante destilación y posterior volumetría (Londoño et al., 2010). De esta manera, 50 mL de la muestra fueron aforados a *ca.* 100 mL con agua destilada y alcalinizados a un pH de *ca.* 9.5 con NaOH 4M. Posteriormente, se realizó la destilación en un equipo automático de destilación de amoníaco BUCHI modelo 320 hasta colectar 200 mL de destilado. El gas de NH_3 producido en esta destilación, ecuación (2.10) se recogió en una solución de ácido bórico al 1% con indicador mixto (indicador de rojo de metilo y azul de metileno), ecuación (2.11). El di-hidrógeno borato producido, se tituló con H_2SO_4 0.01 M, ecuación (2.12), hasta viraje del color de la solución de verde a violeta. El cálculo de la concentración de NH_3 en la muestra se puede realizar mediante la ecuación (2.13).

$$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+ \tag{2.10}$$

$$NH_3 + H_3BO_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2BO_3^- \quad (2.11)$$

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3 \quad (2.12)$$

$$\frac{\text{mg N} - NH_3}{\text{L}} = \frac{14000 \cdot (A - B) \cdot (2 \cdot M)}{V_{mtra}} \quad (2.13)$$

Dónde A es el volumen (mL) de H_2SO_4 gastado en la titulación de la muestra, B es el volumen correspondiente en la titulación del blanco, M es la molaridad de H_2SO_4 y V_{mtra} es el volumen de muestra con amonio (50 mL).

2.5 Determinación de cianato

La determinación de cianato se hizo a través de su hidrólisis para producir amonio (APHA 2005) y posterior cuantificación de este último. Así entonces, 50 mL de solución fueron acidificados con H_2SO_4 1:1 hasta que el pH de la solución estuviese entre 2 y 2.5 (aproximadamente 0.5 mL de este H_2SO_4 son necesarios) y calentados hasta ebullición por 30 min para que la reacción de hidrólisis tome lugar, ecuación (2.14).

$$2OCN^- + H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2HCO_3^- \quad (2.14)$$

La concentración de amonio debe ser medida también antes de la hidrólisis. La diferencia entre la concentración de amonio antes y después de la hidrólisis permite conocer la concentración de cianato. Esto se puede hacer mediante la ecuación (2.15).

$$\frac{\text{mg } OCN^-}{\text{L}} = \frac{42 \cdot (A - B)}{17} \quad (2.15)$$

Dónde A es la concentración de amonio en la muestra hidrolizada (mg N-NH_3/L) y B es la correspondiente para la muestra sin hidrolizar.

2.6 Cuantificación de H_2O_2

La determinación del H_2O_2 se realizó mediante titulación con permanganato de potasio, $KMnO_4$. Este oxida el H_2O_2 a H_2O y O_2 en condiciones ácidas reduciéndose a Mn^{+2}, la reacción global es como se presenta a continuación, ecuación (2.16).

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2 + K_2SO_4 \quad (2.16)$$

$$[\text{mM de } H_2O_2] = \frac{5 \cdot C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{2 \cdot V_{mtra}} \quad (2.17)$$

C_{KMnO_4}= Concentración de $KMnO_4$ [mM]

V_{KMnO_4}= Volumen de $KMnO_4$ [mL]

V_{mtra} = Volumen de muestra de H_2O_2 [mL]

La solución de $KMnO_4$ se debe estandarizar. A partir de la ecuación (2.16), la concentración de H_2O_2 contenida en un volumen V de muestra con H_2O_2 se puede calcular mediante la ecuación (2.17).

2.7 Remoción de H_2O_2 residual

La remoción de H_2O_2 se puede hacer por varios métodos; entre ellos, neutralización con sulfito de sodio, Na_2SO_3, tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, o descomposición a H_2O y O_2 con óxido de manganeso IV, MnO_2, como catalizador. Este último se escogió en este trabajo por ventajas de tipo económicas y operativas.

La descomposición de H_2O_2 mediante MnO_2 implica un mecanismo amplio de reacciones dónde los principales productos son H_2O y O_2. La reacción se puede llevar a cabo a pH alcalino y temperatura ambiente. La cinética de reacción global se puede representar mediante una expresión de primer orden con respecto a las concentraciones de MnO_2 y H_2O_2 (Do et al., 2009). Con base en esta cinética se escogieron y validaron las condiciones de operación de la Tabla 2.3 para los experimentos de descomposición de H_2O_2.

Tabla 2.3 Condiciones de operación para descomposición de H_2O_2.

Parámetro	Valor
Volumen de solución con H_2O_2	100 mL
pH	11
Agitación	350 rpm
Dosis de MnO_2	7.5 mM
Tiempo	30 min
[H_2O_2] máxima	88 mM

2.8 Remoción de MnO_2 y TiO_2

Tanto las partículas de MnO_2 como las de TiO_2 son de tamaño muy fino. Su separación se hizo mediante micro-filtración usando membranas Minisart® NY 17845 ACK de 25 mm de diámetro y 0.2 µm de tamaño de poro.

2.9 Determinación del COT

La medición de COT se hizo mediante el método de oxidación en caliente con persulfato de sodio. En este método, el carbono orgánico fue convertido a CO_2 por persulfato de sodio en presencia de calor. El CO_2 producido fue separado de la solución por una membrana selectiva para CO_2 y atrapado en una solución de alta pureza dónde se midió la absorbancia a 585 nm, la cual se correlacionó con la cantidad de CO_2 producido por la oxidación. Algunas interferencias del método, como la presencia de cloruros en

concentraciones mayores a 1000 mg/L y carbono inorgánico total, CIT, mayor a 500 mg/L, fueron descartadas en las muestras bajo análisis.

Para la medición de COT se adquirió el test 0-93 de la empresa Macherey-Nagel el cual consiste de los reactivos R0 y R2 y paquetes de tubos de ensayo con la membrana selectiva de CO_2 en su interior. El reactivo R0 contiene hidrógeno sulfato de sodio, $NaHSO_4$, mientras que el reactivo R2 contiene persulfato de sodio, $Na_2S_2O_8$. El procedimiento consistió inicialmente en la mezcla de una cantidad estandarizada (o recomendada) de $NaHSO_4$ (reactivo R0) con la muestra de análisis en condiciones de ambiente para la eliminación del CIT. Posterior a ello se hizo oxidación de la muestra con $Na_2S_2O_8$ (reactivo R2) a 120^0C por 2 hr. Después de 1 hr de reposo, el CO_2 atrapado en el mismo tubo de ensayo (por paso a través de la membrana interna) en la solución coloreada fue cuantificado por absorbancia a 585 nm.

2.10 Determinación de nitratos

La medición de nitratos se hizo por espectrofotometría de acuerdo al método estándar 4500-NO_3^- B (APHA, 2005). La medición de absorción de radiación ultravioleta a 220 nm permite la determinación rápida de NO_3^-; sin embargo, la presencia de materia orgánica disuelta afecta esta medición. Frente a esto, se recurre a una segunda medición a 275 nm dónde la materia orgánica se absorbe, pero no el ion NO_3^-. El método contiene varias interferencias, como carbonatos en concentración mayor a 1000 mg $CaCO_3$/L, NO_2^-, y Cr^{+3}, que fueron descartadas de la muestra de análisis. La presencia de materia orgánica disuelta, por su baja concentración, reflejada en bajos valores de absorbancia a 275 nm (menor al 10% de la absorbancia a 220 nm), permitió realizar una corrección estandarizada sobre el verdadero valor de absorbancia de NO_3^- y posterior cuantificación del mismo.

El procedimiento consistió en filtrar la muestra a través de una membrana de microfiltración Minisart® NY 17845 ACK de 25 mm de diámetro y 0.2 µm de tamaño de poro y posterior medición de absorbancia a 220 y 275 nm. Esta filtración se hizo para remover algunas partículas de MnO_2 que quedaron suspendidas después de la descomposición de H_2O_2.

La curva de calibración se realizó con soluciones de KNO_3. Este fue secado a 105^0C por 24 hr y se prepararon soluciones desde 0 a 7 mg N/L con agua destilada. La corrección de absorbancia se hizo mediante la ecuación (2.18). La celda usada fue de cuarzo de 4mL de volumen. La curva de calibración se presenta en la Figura 2.4.

$$\mathrm{Abs}_{\mathrm{corr.}} = \mathrm{Abs}_{220\mathrm{nm}} - 2\mathrm{Abs}_{275\mathrm{nm}} \tag{2.18}$$

dónde $Abs_{corr.}$ es la absorbancia corregida (o correspondiente a NO_3^-) y Abs_{220nm} y Abs_{275nm} son las absorbancias de la muestra a 220 nm 275 nm respectivamente.

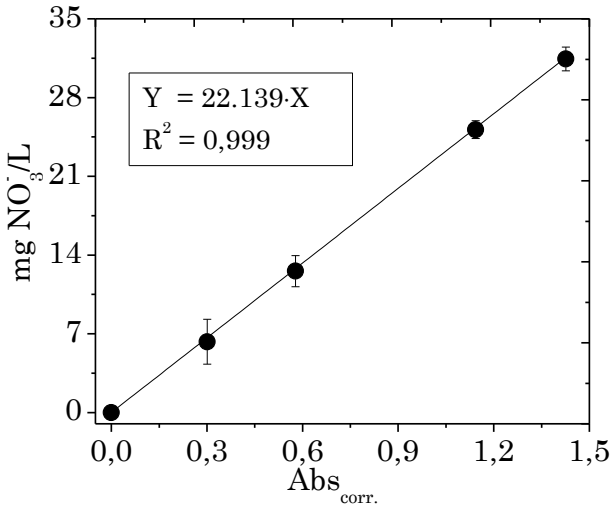

Figura 2.4 Curva de calibración de NO_3^- por absorbancia.

2.11 Otros métodos analíticos

Además de las técnicas anteriormente descritas e implementadas en el laboratorio, se realizaron otras pruebas en el laboratorio de aguas de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Estas pruebas con su respectivo método y norma de procedimientos se enlistan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Pruebas realizadas por medio del laboratorio de aguas de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

Parámetro	Unidades	Método	Norma
Demanda Química de Oxígeno	mg O_2/L	Reflujo Abierto	SM 5220 AB - Ed. 21/2005
Demanda Biológica de Oxígeno	mg O_2/L	Incubación por 5 días	SM 5210 AB - Ed. 21/2005
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	Filtración y secado a 105 °C	SM 2540 AD - Ed.21/2005
Turbidez	NTU	Nefelométrico	SM 2130AB - Ed.21/2005
Oxígeno Disuelto	mg O_2/L	Modificación de la Azida - Volumetría	SM 4500-O ABC - Ed.21/2005
Nitratos (N-NO_3^-)	mg/L	Espectrofotometría UV	SM 4500-NO_3 AB - Ed21/2005
Cloruros (Cl^-)	mg Cl^-/L	Argentométrico	SM 4500-Cl^- AB - Ed.21/2005
Sulfatos (SO_4^{2-})	mg SO_4/L	Turbidimétrico	SM 4500-SO_4 AB - Ed21/2005
Cinc (Zn)	mg/L	Absorción atómica de llama	SM 3500 Zn; 3111 AB Ed.21/2005
Cobre (Cu)	mg/L	Absorción atómica de llama	SM 3500 Cu; 3111 AB Ed.21/2005

2.12 Montaje experimental

Los experimentos de fotocatálisis se realizaron en reactores tipo batch, cilíndricos, de vidrio borosilicato (o pírex), con diámetro interior = 70 mm, diámetro exterior = 100 mm, y altura = 340 mm. El volumen de solución fue de 740 mL. La solución fue agitada constantemente a 350 rpm con placa de agitación Isotemp® 1120049SH y agitador magnético de 5 cm de longitud. En los experimentos que requirieron burbujeo de aire, se utilizó una manguera de 4 mm de diámetro sumergida hasta el fondo de la solución. El flujo se fijó en 19 mL/s. La fuente de radiación UV correspondió a una lámpara UV F8T5 BL de λ_{max} = 365 nm, la cual fue ubicada dentro del reactor y cubierta por un cilindro de 40 mm de diámetro y 380 mm de altura (ver Figura 2.5). La pared externa del reactor fue cubierta con material reflectivo.

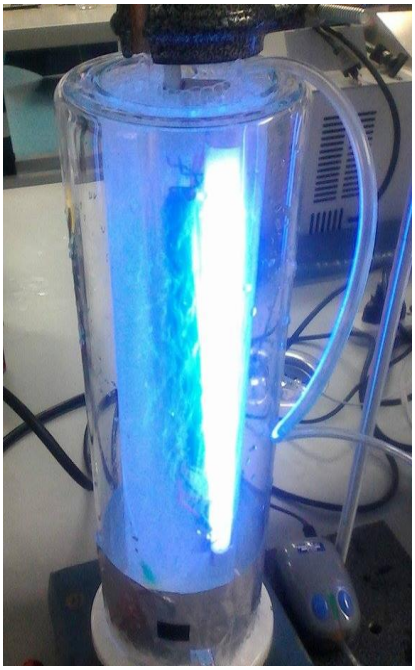

Figura 2.5 Montaje de reactor fotocatalítico.

Las soluciones de cianuro se prepararon a partir de cianuro de potasio sólido, KCN y agua destilada. El pH de las soluciones se ajustó con soluciones diluidas de HNO_3 y NaOH y se midió con pH-meter Accumet® AB15 equipado con electrodo BOECO BA 25. Una vez dispuesta la solución de cianuro en el reactor, se adicionó Cu^{+2} a partir de una solución de $CuSO_4$ preparada a 1000 mg/L de Cu^{+2}. En los casos en que fue necesario, se agregó TiO_2 DP-25 y se dejó en contacto 15 min con la solución en ausencia de radiación UV o visible. Posteriormente se agregó H_2O_2 al 30% y se encendió la radiación UV. A partir de la radiación UV se empezó a registrar el tiempo de reacción.

2.13 Diseño experimental

Las variables de respuesta a analizar fueron: el porcentaje de oxidación de cianuro ($\%R_{CN^-}$), de remoción de demanda química de oxígeno, DQO ($\%R_{DQO}$), y de consumo de H_2O_2 ($\%C_{H2O2}$). Las variables de respuesta $\%R_{CN^-}$ y $\%R_{DQO}$ se optimizaron por separado; sin embargo, la variable $\%C_{H2O2}$ se analizó solo con el objetivo de hacer seguimiento de la misma y no de seleccionar una región óptima para el proceso. Esto debido a que, en las condiciones analizadas, la concentración de H_2O_2 residual no se considera un problema ya que este se puede convertir de forma natural en agua y oxígeno (Zhou et al., 2012). Adicionalmente, la norma actual colombiana no define límites para la concentración de H_2O_2 en vertimientos de industria minera.

Como variables independientes se escogieron las concentraciones de H_2O_2, Cu^{+2}, y CN^-. La técnica estadística usada fue la de superficie de respuesta (RSM de sus siglas en inglés) con diseños de tipo factorial de 3 niveles (para dos variables de entrada) y de Box-Behnken (Para tres variables de entrada). Los experimentos se programaron y analizaron en Statgraphics 16.1.11 (StatPoint Technologies, Inc. 1982-2010). Estos se realizaron aleatoriamente con réplica. La aleatorización y réplica de los experimentos evita el error sistemático en las medidas (Miller y Miller, 2002). Las variables de respuesta fueron ajustadas a un polinomio de segundo orden multi-variable de acuerdo a la ecuación (2.19).

$$Zi = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} {X_{ii}}^2 + \sum_{i=1}^{3}\sum_{i=1}^{3} \beta_{ij} X_i X_j \qquad (2.19)$$

Dónde Z_i es variable de respuesta, β_0 es el coeficiente de intercepto, β_i son coeficientes lineales, β_{ii} son coeficientes cuadráticos y β_{ij} es el coeficiente de interacción entre las variables independientes X_i y X_j. Este modelo fue validado mediante el coeficiente de determinación r^2. La determinación de los efectos principales y de interacción entre las variables independientes fue realizada mediante el análisis de varianza (ANOVA) y de Pareto.

El porcentaje de impacto de cada efecto se obtuvo de acuerdo a la ecuación (2.20) (Zarei et al., 2010). Dónde Pi es el porcentaje de impacto y bi es la magnitud del efecto estandarizado respectivo.

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2}\right) \cdot 100 \ (i \neq 0) \qquad (2.20)$$

2.14 Estudio cinético

Los experimentos se hicieron por duplicado y por separado para cada instante de tiempo; es decir, cada vez se cargaron 200 mL de solución en un reactor tipo batch operando isotérmicamente a 20^0C con las mismas condiciones iniciales y diferentes tiempos de reacción. Al finalizar la reacción, una alícuota de la solución se extrajo para acidificarla y determinar la concentración de H_2O_2. Para la medición de los otros componentes, se tomó otra alícuota de solución y se agregó oxido de manganeso, MnO_2, para descomponer el H_2O_2 remanente y después realizar la cuantificación correspondiente de cianuro, amonio, cianato, nitrato, DQO, y COT.

La ley de velocidad propuesta fue de tipo de ley de potencias. Al combinar esta ley de velocidad con el balance de masa en el reactor (batch, isotérmico, y de volumen constante), se obtiene la ecuación (2.21), donde k es la constante específica de velocidad, Ci es la concentración del componente i, y α es el orden de reacción del componente i. En la literatura, y específicamente para el cianuro, es posible encontrar que la velocidad de oxidación es de primer orden (Monteagudo et al., 2004). El ajuste de los datos de concentración en función del tiempo se hizo a partir del método integral. De esta manera, La integración de la ecuación (2.21) resulta en la ecuación (2.22), dónde C_0 es la concentración inicial del componente i. Esta ecuación de ajuste fue re-organizada, ecuación (2.23), y el cálculo de los coeficientes δ y γ se realizó mediante el método de mínimos cuadrados con el comando *lsqnonlin* disponible en el software de Matlab®. Luego, k y α se calcularon con las ecuaciones (2.24)-(2.25).

$$\frac{dC_i}{dt} = k\, C_i^{\alpha} \tag{2.21}$$

$$C_i = \left(k\,(1-\propto)\,t + {C_0}^{1-\propto}\right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \tag{2.22}$$

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = \delta\ \ln(\gamma\, t + 1) \tag{2.23}$$

$$\delta = \frac{1}{1-\alpha} \tag{2.24}$$

$$\gamma = \frac{k\,(1-\alpha)}{{C_0}^{1-\alpha}} \tag{2.25}$$

Para el cianato, se propuso una expresión cinética que tiene en cuenta el término de aparición (por oxidación de CN^-) y el término de desaparición (por oxidación de OCN^- en los demás subproductos). Esta expresión se presenta en la ecuación (2.26). Allí, k y k_1 son constantes cinéticas mientras que C_{CN} y C_{OCN} son las concentraciones de CN^- y OCN^-, respectivamente. Reordenando ésta ecuación e incluyendo la concentración de CN^- en función del tiempo (ésta se obtiene resolviendo la ecuación (2.21) para α=1) se obtiene la ecuación (2.27), dónde ${C_{CN}}^0$ es la concentración inicial de CN^-. Resolviendo la ecuación

diferencial de primer orden, se obtiene la ecuación (2.28), dónde k_1 fue obtenida también, por el método de mínimos cuadrados.

$$\frac{dC_{OCN}}{dt} = k\,C_{CN} - k_1\,C_{OCN} \tag{2.26}$$

$$\frac{dC_{OCN}}{dt} + k_1\,C_{OCN} - k\,{C_{CN}}^0\,e^{-k\,t} = 0 \tag{2.27}$$

$$C_{OCN} = \frac{k\,{C_{CN}}^0}{k - k_1}\left(e^{-k_1\,t} - e^{-k\,t}\right) \tag{2.28}$$

En el proceso de fotocatálisis heterogénea de cianuro, se tuvo en cuenta una segunda expresión cinética de tipo Langmuir–Hinshelwood, la cual ha sido ampliamente propuesta en la literatura para la oxidación de cianuro mediante fotocatálisis heterogénea, ecuación (2.29) (Marugán et al., 2009), k y K son constantes cinéticas. Los resultados obtenidos con esta ley de velocidad fueron comparados con los obtenidos por la ley de tipo potencias y se discuten en la sección 4.

$$\frac{dC_{CN}}{dt} = \frac{-k \cdot K \cdot C_{CN}}{1 + K \cdot C_{CN}} \tag{2.29}$$

$$t = \theta \cdot \ln\left(\frac{C_{CN}}{{C_{CN}}^0}\right) + \varphi \cdot \left(C_{CN} - {C_{CN}}^0\right) \tag{2.30}$$

$$\theta = \frac{-1}{k \cdot K} \tag{2.31}$$

$$\varphi = \frac{-1}{k} \tag{2.32}$$

Este nuevo ajuste de datos también se hizo mediante el método integral. De esta manera, la integración de ecuación (2.29) resulta en la ecuación (2.30), dónde los coeficientes θ y φ fueron encontrados mediante el método de mínimos cuadrados con el comando *lsqnonlin* disponible en el software de Matlab® y las constantes cinéticas, k y K, fueron calculadas mediante las ecuaciones (2.31)-(2.32).

El error porcentual absoluto medio (MAPE, por sus siglas en inglés) (Tofallis, 2014) fue calculado dentro de este análisis cinético para estimar el error porcentual de los datos ajustados con respecto a los datos experimentales. Su cálculo se hizo mediante la ecuación (2.33). En esta, C_{exp} es el valor de concentración experimental, C_c es el valor de concentración calculado y N es el número de datos experimentales.

$$M = \frac{100}{N}\sum\left|\frac{C_{exp} - C_c}{C_{exp}}\right| \tag{2.33}$$

2.15 Conclusiones

Se seleccionaron dos técnicas de cuantificación de cianuro a partir de un conjunto de posibilidades reportado en la literatura: la valoración de Volhard y la titulación con $AgNO_3$ y p-DMABR. Sin embargo, la segunda es preferible por tres razones: primero, permite cuantificar cianuro a bajas concentraciones; segundo, consume menos reactivos; y tercero, facilita la determinación del punto final al no haber sólidos en la solución que se está titulando.

Se establecieron y consolidaron las técnicas analíticas de cuantificación de varias especies químicas con el fin de hacer un seguimiento adecuado y suficiente de los experimentos posteriores de oxidación de cianuro. Así, además del cianuro, se pudieron establecer técnicas analíticas para cuantificación de H_2O_2, NO_3^-, NH_4^+, OCN^-, DQO, y COT. También se consolidaron técnicas analíticas para la remoción de H_2O_2, MnO_2, y TiO_2.

Se consolidó el montaje de destilación que se debe usar para muestras de cianuro asociado a complejos con otros metales con el respectivo procedimiento de eliminación de interferencias. Ensayos con soluciones de cianuro de potasio de concentración conocida garantizaron la efectividad del montaje.

La optimización de los procesos fotocatalíticos fue planteada a partir de la metodología de superficie de respuesta) con diseños de tipo factorial de 3 niveles (para dos variables de entrada) y de Box-Behnken (Para tres variables de entrada). Las variables de respuesta fueron ajustadas a un polinomio de segundo orden multi-variable en función de las variables independientes analizadas. El impacto de cada una de estas variables también fue calculado. Finalmente, las leyes de velocidad fueron propuestas para representar la variación de las especies químicas involucradas en la reacción a lo largo del tiempo de la misma.

3.Elaboración de plan de muestreo

3.1 Introducción

El uso al que está destinado el recurso hídrico es una de las principales razones para llevar a cabo un monitoreo de su calidad. Adicionalmente, la afectación de este por el vertimiento de contaminantes y nutrientes de origen antrópico es también motivo para el desarrollo de programas de monitoreo (IDEAM, 2004). También, la efectividad de un proceso avanzado de oxidación para el tratamiento de agua residual se ve bastante afectada por la calidad fisicoquímica de la misma. El muestreo de un efluente industrial (real) contaminado con cianuro tiene dos aspectos muy importantes para el desarrollo de este proyecto: el primero de ellos está en la cuantificación real de cianuro que contiene, y el segundo involucra la estimación de otras sustancias presentes en el vertimiento, que pueden interferir o transformarse durante el tratamiento y que además, como el cianuro, están reglamentadas en la legislación colombiana mediante Resolución No. 631 de 2015 de MinAmbiente.

Hasta dónde se conoce, en la literatura no se cuenta con una guía específica para realizar el muestreo de aguas residuales con cianuro proveniente del beneficio de oro. En esta sección se presenta en resumen, todas las variables que se tuvieron en cuenta para llevar a cabo el muestreo, sin embargo, una guía detallada para realizar el muestreo se presenta en el anexo A. Esta se hizo con base en la guía de monitoreo del IDEAM, la resolución No. 631 de 2015 de MinAmbiente y los métodos estándar (este último, para preparar la preservación de algunas muestras). Posterior a la elaboración de la guía de muestreo y la consecución de los trámites pertinentes para solicitar el permiso en una empresa minera, se hizo efectivo el muestreo en campo. En este se realizó un recorrido por la planta de recuperación de oro y se conoció de forma detallada el proceso utilizado. Se visitó tanto la etapa de molienda y separación gravimétrica como la etapa de cianuración y se conocieron los métodos analíticos implementados. En adición, se realizó muestreo y caracterización del agua contaminada con cianuro que circula en el proceso de la planta y que estaba próxima a ser vertida. Se debe tener en cuenta que en este trabajo, se planearon y realizaron dos muestreos en campo del vertimiento industrial mas no se construyó un programa de monitoreo del recurso.

3.2 Metodología

3.2.1 Reglamentación actual para vertimientos

El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia resuelve sobre los parámetros y valores límites máximos permisibles que deberían cumplir quienes realizan vertimientos a los cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. Esto lo hizo mediante la Resolución nro. 0631 del 17 de marzo de 2015 del MinAmbiente. En ella, en el capítulo VI, artículo 10 establece los parámetros fisicoquímicos a monitorear y para algunos, sus valores de concentración máxima permisible en los vertimientos puntuales provenientes de actividades mineras. De aquellos parámetros se seleccionaron los que tienen asignados valores de concentración máxima permisible. Otros parámetros que son relevantes en el proceso de tratamiento del cianuro por fotocatálisis y que no se encuentran dentro de los anteriores, como turbidez y nitratos, también se incluyeron dentro del análisis. Debido a que este proceso reactivo no es selectivo, es importante conocer que cantidad de materia oxidable está disponible para reaccionar con el radical hidroxilo formado en un proceso fotocatalítico. La DQO y DBO son medidas de esta materia oxidable. La absorción de radiación por la mezcla reaccionante también es determinante y es función de la turbidez y la cantidad de sólidos en suspensión. Los sulfuros interfieren en el proceso de destilación de ácido cianhídrico. Los metales permiten estimar la cantidad de cianuro que está asociada a complejos metálicos. En la Tabla 3.1 se resumen los parámetros monitoreados durante el muestreo.

Tabla 3.1 Parámetros a determinar en la muestra de agua residual industrial.

En campo	Caudal Temperatura	Conductividad pH
En laboratorio	Turbidez Oxígeno disuelto Sólidos suspendidos Demanda química de oxígeno, DQO Demanda biológica de oxígeno, DBO Cloruros	Cianuro Metales (Cu, Zn) Nitratos Sulfuros Sulfatos

3.2.2 Otras especificaciones del muestreo

Las especificaciones de muestreo se hicieron con base en la guía para el monitoreo de vertimientos del IDEAM (IDEAM, 2004). Para el vertimiento industrial bajo estudio, **el sitio de muestreo** seleccionado fue su punto de descarga previo al contacto con la fuente de descarga. De esta manera se garantizan las condiciones exactas a las que se encuentra el agua residual del proceso de lixiviación. Adicionalmente, serían las condiciones de ingreso a un posible proceso de tratamiento. El vertimiento proviene de reactores tipo batch agitados. Consecuente, su flujo no es constante. En este caso, el

caudal se debe medir mediante conocimiento de la frecuencia de vaciado de tanques por unidad de tiempo y el volumen que contiene cada uno. El **tipo de muestreo** fue manual. El **tipo muestra** fue de tipo puntual en cualquier instante del vaciado de tanque, no se consideró necesaria una muestra de tipo compuesta. A partir del análisis de la composición química del vertimiento, se consideró suficiente una **frecuencia de muestreo** de 2 o 3 veces al año.

Se preparó una lista general de implementos a transportar al sitio, la cual se consolidó con simulacros hechos en el laboratorio. Estos implementos sirven de herramienta para la adecuación de la muestra, su preservación, y el llenado de botellas. Los recipientes pueden ser de vidrio o de polietileno dependiendo al análisis destinado a la muestra que contienen. Estos recipientes se prepararon y lavaron de acuerdo a la guía del IDEAM. La preservación que se debe hacer a cada analito y los reactivos respectivos se prepararon de acuerdo a los métodos estándar (APHA, 2005). Adicionalmente, se hizo verificación previa de las condiciones de seguridad industrial, de salubridad, y de orden público del lugar. La lista general de implementos, los recipientes para muestras y su respectivo lavado, la lista de reactivos para preservación, y el procedimiento guía de muestreo se presentan en el anexo A.

3.3 Resultados del muestreo

3.3.1 Descripción de la planta de obtención de oro por cianuración

La empresa de obtención de oro por lixiviación con cianuro visitada, incluye dos etapas de procesamiento, Figura 3.1 y Figura 3.2. La primera de ellas es la molienda y separación gravimétrica y la segunda es la lixiviación con cianuro. De forma resumida, el mineral proveniente de explotación subterránea ("F_1" en Figura 3.1) es sometido a dos etapas de molienda: primero en molino de mandíbula, P_1 (cuando el material es muy grueso) y luego en molino de bolas, P_2. El mineral molido, F_4, es posteriormente procesado en mesas de agitación, P_3, dónde se obtiene una primera extracción de concentrado de oro, F_5. A modo de comparación, se encuentra que este método de separación es adecuado para un rango de partículas de oro de 15 a 3000 µm con una eficiencia de recuperación que va desde alrededor del 20% para partículas entre 20 y 40 µm hasta 90% para partículas mayores a 40 µm (Mitchell et al, 1997). Hasta el momento, no se conocen cálculos relacionados para conocer esta eficiencia en el proceso por parte de la empresa visitada.

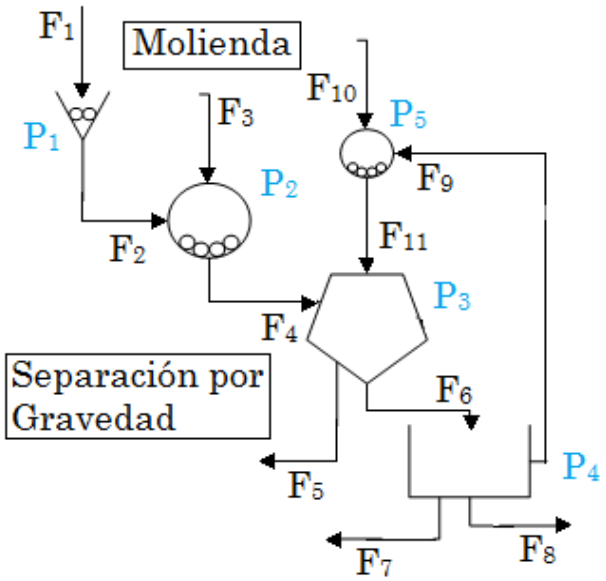

Figura 3.1 Diagrama de flujo de molienda y separación gravimétrica

Tabla 3.2 Simbología del diagrama de flujo de la Figura 3.1.

i	F_i	P_i
1	Mineral	Molino de mandíbula
2	Mineral molido	Molino de bolas
3	Agua de servicio	Mesa concentradora
4	Mineral molido fino	Tanque de recolección
5	Concentrado de oro	Molino de bolas
6	Cabeceras	
7	Agua residual	
8	Arena	
9	Cabeceras recicladas	
10	Agua de servicio	

El material que no se concentró en la mesa de agitación ("cabeceras", F_6) se envía a un tanque de recolección, P_4, para someterse a etapas posteriores de molienda (en molinos y bolas más pequeñas, P_5) y obtener nuevamente concentrado de oro. Cuando estas cabeceras han pasado por una o dos etapas de molienda, se les conoce como "arena", F_8, y se envían al proceso de cianuración. El agua usada en los molinos, F_3 y F_{10}, es vertida a la quebrada, F_7 (a la salida del tanque de recolección, P_4) y el concentrado de oro, F_5, es sometido posteriormente a una etapa manual de separación de oro. El diagrama de flujo del sistema específico de cianuración se presenta en la Figura 3.2.

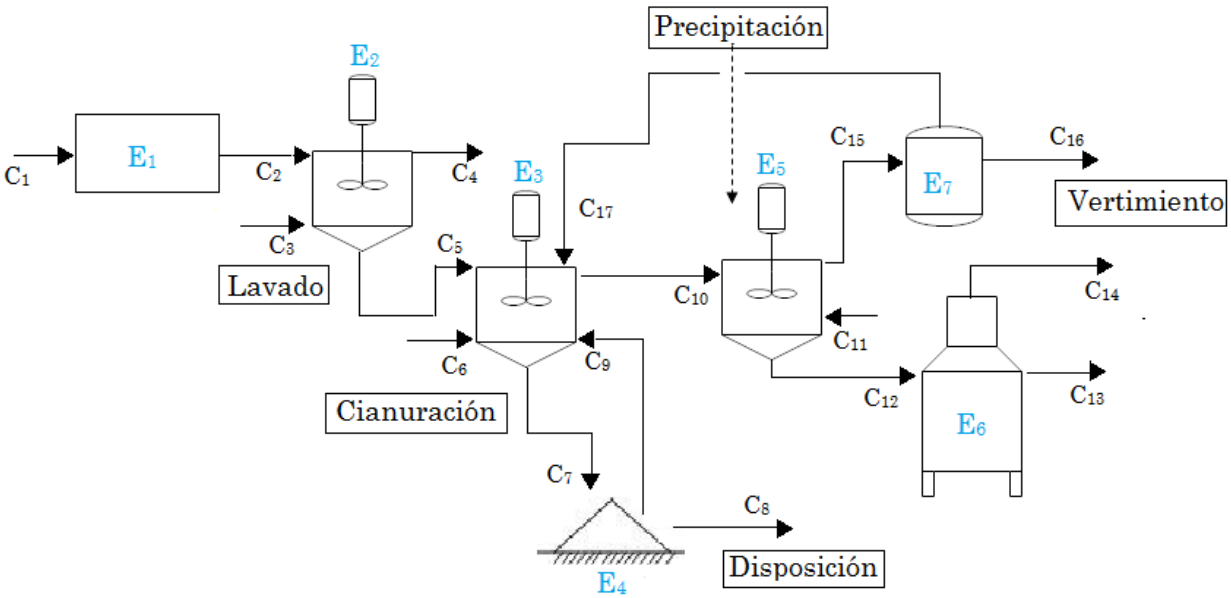

Figura 3.2 Diagrama de flujo de proceso específico de cianuración

Tabla 3.3 Simbología del diagrama de flujo de la Figura 3.2.

i	C_i	E_i
1	Mineral	Molienda y separación por gravedad
2	Arena	Tanque de lavado
3	Agua de lavado 1	Tanque de cianuración
4	Agua de lavado 2	Almacén de arena cianurada
5	Arena lavada	Tanque de precipitación
6	NaCN, $Ca(OH)_2$ y H_2O	Incinerador
7	Arena cianurada	Almacén de agua cianurada
8	Disposición de arena	
9	Arena cianurada recirculada	
10	Agua de valores	
11	Zinc	
12	Precipitado	
13	Valores	
14	Gases de combustión	
15	Sobrenadante	
16	Vertimiento de agua cianurada	
17	Agua de reciclo	

La arena que entra al proceso de cianuración, C_2 es de tamaño muy fino después de haber pasado por varias operaciones de molienda, E_1. La primera operación es el lavado de esta arena, E_2 con agua, peróxido de hidrógeno, H_2O_2 y litargirio, mineral que contiene óxido de plomo, PbO, C_3. Después de agitación y decantación, el sobrenadante, C_4, es vertido a la quebrada y la arena, C_5, pasa a ser alcalinizada. La alcalinización, en

E_3, se hace con hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$ y posterior a ello se adiciona cianuro de sodio, NaCN, C_6, (También en E_3). El proceso anterior es de tipo batch y la arena, una vez que ha reaccionado con cianuro, C_7, es recirculada unas tres o cuatro veces más al tanque de cianuración, C_9. En cada recirculación, el tiempo de residencia es menor que el anterior p. ej. 12, 10, 8 y 6 horas para el primero hasta el cuarto reciclo.

El agua con cianuro saliente del tanque de cianuración, C_{10}, que también contiene los valores disueltos, principalmente oro y plata, pasa a una etapa de precipitación con zinc durante unas 6 horas, E_5, dónde el precipitado se extrae, C_{12}, para llevarse a fundición, E_6, y obtener finalmente barras de oro y plata, C_{13}.

El sobrenadante de la etapa de precipitación, C_{15}, es almacenado, E_7, para retornarse posteriormente al tanque de cianuración, C_{17}. Este retorno se hace hasta que no se le detecte presencia de valores mediante prueba cualitativa con cloruro de estaño (ll) y ácido clorhídrico concentrado. Los residuos generados, como los gases de combustión, C_{14}, la arena y el agua salientes de los almacenes de arena y agua cianurada, E_4 y E_7, respectivamente, son vertidos a la quebrada.

Debido a que las operaciones anteriores son tipo batch y así mismo, el reciclo de flujos de proceso, el vertimiento de residuos que contienen cianuro no es continuo, sino que más bien se hace cada cierto mes, entre 2 y 3 (según los operarios de la planta). El volumen de agua con cianuro disuelto que permanece en proceso en la planta es de alrededor de 48 m^3.

3.3.2 Resultados de caracterización de agua residual

El valor promedio de los parámetros medidos en campo se presenta en la Tabla 3.4. El aspecto físico del vertimiento es de color café oscuro bastante leve, sin turbidez apreciable, y de olor característico al cianuro. Un resumen de los valores promedio obtenidos para los demás parámetros fisicoquímicos de interés se presenta en la Tabla 3.5.

Tabla 3.4 Parámetros medidos en campo

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura	29.4±0.7	°C
pH	11.5±0.1	-
Conductividad	13.2±3.8	ms/cm

Dentro de los parámetros analizados se encuentran algunos que no cumplen con la norma vigente, otros que no se incluyen en ella, y otros que sólo son de análisis y reporte. La concentración de oxígeno disuelto no está incluida en la norma y la concentración de nitratos solo es de análisis y reporte. La concentración de sólidos suspendidos totales y la DBO, cumplen con lo permitido por la norma. Por el contrario, pH, turbidez, DQO, sulfatos, cloruros, sulfuros, cobre, cinc y cianuro total están por encima de los límites permisibles. El alto contenido de sulfatos es posible que provenga de la oxidación del

sulfuro que contiene generalmente el mineral de oro, la pirita, rica en azufre, es uno de sus principales componentes (Miranda y Suarez, 1983). La carencia de oxígeno disuelto se debe, muy posiblemente, a poca aireación y la cantidad de compuestos oxidables que contiene durante tanto tiempo de almacenamiento. La DQO está muy por encima de la norma; sin embargo, vale la pena anotar que experimentalmente se determinó que existe una correlación lineal entre la DQO y la concentración de cianuro (con una pendiente de alrededor de 0.47 mg O_2/mg CN^-). La DBO, a pesar de cumplir con la norma, hace que la relación DBO/DQO sea muy pequeña ($3.4x10^{-5}$), esto, sumado al bajo valor de oxígeno disuelto, hace que estos efluentes no sean candidatos para someterse a tratamientos biológicos. El contenido de cianuro es alto y se encuentra dentro del que se ha reportado por otros autores en trabajos de caracterización anteriores, 500 a 5500 mg CN^-/L (Gaviria y Meza, 2006).

Tabla 3.5 Resumen de resultados de caracterización de agua residual del proceso de obtención de oro por lixiviación con cianuro.

Determinación	Unidades	Valor	Método
Turbidez	NTU	923±777	Nefelométrico
Cloruros (Cl^-)	mg /L	3145.0±167.5	Argentométrico
Oxígeno disuelto	mg O_2/L	0±0	Modificación de la azida –Volumetría
DQO	mg O_2/L	3733.5±1460.5	Reflujo abierto
DBO	mg O_2/L	0.13±0.02	Incubación por 5 días
Sulfatos (SO_4^{-2})	mg /L	2010.6±408.4	Turbidimétrico
Nitratos (NO_3^-)	mg/L	182.5±106	Espectrofotometría UV
Sólidos suspendidos totales	mg/L	77.5±53.5	Filtración y secado a 105°C
Cobre (Cu)	mg/L	687.1±474.9	Absorción atómica de llama
Cinc (Zn)	mg/L	769.7±224.3	Absorción atómica de llama
Cianuro total (CN^-)	mg/L	2019.4±188.5	Destilación y titulación con $AgNO_3$
Sulfuro (S^{-2})	mg/L	87.8±14.5	Yodimétrico

El caso en el que un flujo importante de este vertimiento tenga contacto con un cauce hídrico puede llegar a incrementar el déficit de oxígeno, este déficit disminuye la actividad bacteriana para la oxidación de materia orgánica. También, el aumento de la salinidad por efecto de sulfatos y nitratos puede inhibir la oxidación bacteriana de ácidos orgánicos y azúcares, afectando la capacidad de autodepuración del cauce (Fuentes y Massol, 2002). Adicionalmente, la materia suspendida, se puede deponer en los lechos de los ríos, cubrir el fondo e interferir con la reproducción de los peces y la cadena alimenticia. El cianuro es bastante tóxico y hasta en bajas concentraciones llega a ser letal (Pritchard, 2007). Este afecta la capacidad de captación de oxígeno, produciendo asfixia celular y la muerte de los tejidos (Falconi, 2012). Los metales causan extinción de peces, bacterias y vida acuática alterando fuertemente el ecosistema. Algunas empresas de la región carecen de sistemas de tratamiento para la reducción de la contaminación por cianuro en sus efluentes. Esta problemática se ha investigado y las causas que se encuentran son muchas. A continuación, se hace un resumen de estas.

- Los métodos analíticos de determinación de cianuro no son sencillos y requieren del tratamiento de muchas interferencias (APHA, 2005). Interferencias como sulfuros, grasas, y nitritos se encontraron en la caracterización fisicoquímica realizada (Tabla 3.4). Esto sumado a la variedad en la composición química de este tipo de efluentes industriales hace difícil conocer la cantidad óptima de cianuro a agregar al proceso reactivo. Por otra parte, la tecnología de cianuración de oro es muy accesible, poco costosa, y se puede desarrollar por individuos con poca escolaridad (Olivero-Verbel, s.f). Consecuentemente, el personal de trabajo en las pequeñas empresas no está lo suficientemente capacitado para proponer métodos o ideas que conlleven a la disminución de la contaminación por cianuro (UPME, 2007). Más aún, la comunidad no conoce lo que ocurre, y por tanto participa poco. Estas dos últimas causas se pudieron identificar en la empresa visitada.
- En el país, debido a la poca información científica sobre el impacto en la salud por práctica de la minería, los gobernantes no poseen datos para tomar acciones que minimicen los impactos. Aunque la academia/gobierno investigue los problemas y sus posibles soluciones, el interés en resolverlos no se concreta, ni tampoco se avanza en políticas públicas (Olivero-Verbel, s.f).
- A pesar de la alta toxicidad del cianuro, raras veces aparecen datos de intoxicación derivada de su uso en minería. Sin embargo, los impactos ambientales de estos vertimientos a fuentes de agua representan una amenaza para la salud pública como función del uso de dichas aguas para consumo humano y de la alteración del ecosistema causada por la extinción de peces, bacterias y vida acuática (Carrillo y Gómez, 2008).
- Actualmente hay varias especies acuáticas y terrestres que por la cadena trófica están siendo amenazadas por la contaminación del cianuro en Colombia (La Patria, 2015). En algunos municipios de Caldas, algunas personas que obtienen oro en las quebradas tienen contacto con estos vertimientos; este contacto produce daño a la salud como quemaduras cutáneas, vómito, diarrea, dolor de cabeza y debilidad entre otros dependiendo el grado de exposición (MinMinas, 2009). Por lo anterior, se hace evidente la necesidad inmediata de la implementación de procesos para el tratamiento de aguas residuales provenientes de este tipo de industria. En el presente trabajo se quiere hacer énfasis en la remoción de cianuro total con un análisis final del nivel de remoción de DQO alcanzado, variable de monitoreo en los procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas residuales.

3.4 Conclusiones

Los vertimientos de agua residual del proceso de cianuración analizados contienen alta concentración cianuro (*c.a.*2000 mg/L), sólidos y sustancias oxidables (medidas como

DQO que presentó valores cercanos a 3700 mg O_2/L). Esta concentración de cianuro y otras que se han reportado en diferentes regiones mineras del país están por encima del límite permisible según la norma actual. Algunas empresas de la región carecen de un sistema de tratamiento para los residuos líquidos y sólidos generados. Estos residuos, altamente contaminados con cianuro (el más tóxico de ellos) pueden ser, en muchos casos, vertidos a cuerpos de agua superficial.

Se conoció el proceso de obtención de oro de una de las empresas, desde el ingreso de mineral subterráneo hasta la disposición final de residuos líquidos y sólidos. Esto permitió conocer el volumen de agua contaminada que maneja la empresa y analizar causas de la ausencia de sistemas de tratamiento. Los niveles de concentración de muchas otras sustancias nocivas para el medio ambiente sobrepasan los límites permisibles de vertimiento de aguas residuales. Debido a todo esto, es necesario implementar procesos de tratamiento adecuados para este tipo de residuos que puedan reducir el impacto de la disposición final de los mismos.

4. Resultados de oxidación de cianuro

4.1 Introducción

La oxidación fotocatalítica del ion cianuro es una de las reacciones más estudiadas debido a la alta toxicidad del cianuro. En la mayoría de los casos, el cianato, OCN^-, es el producto inmediato de la oxidación de cianuro, el cual a su vez puede oxidarse para producir nitrato y carbonato (Augugliaro et al., 1997). Sin embargo, también se puede presentar la hidrólisis de cianato para producir amonio y carbonato (Chiang et al., 2003). Las reacciones de oxidación son promovidas por peróxido de hidrógeno y los radicales HO* producidos cuando el peróxido de hidrógeno reacciona con radiación ultravioleta, UV. Este sistema reaccionante es catalizado por algunos metales, entre ellos, el cobre en su estado Cu^{+2} (Sarla et al., 2004). El estudio de la oxidación de cianuro variando la concentración de cianuro, de H_2O_2 y de Cu^{+2} permitió definir regiones en las que se pueden encontrar las condiciones óptimas de la oxidación.

La optimización es uno de los fundamentos de la ingeniería y de la ciencia (Lam y Li, 2012). En ingeniería química, la optimización es requerida, entre otras cosas, para aumentar la rentabilidad del proceso, disminuir la producción de residuos que pueden ser peligrosos y el uso de materias primas (Smith, 2005). En este trabajo se realizaron diseños experimentales con el fin de encontrar las condiciones óptimas del proceso de oxidación de cianuro, es decir, las que permitan alcanzar una remoción completa de cianuro.

Con las condiciones óptimas (las que permiten el 99% de la oxidación de cianuro) se realizó el estudio cinético de la oxidación. Este estudio refiere al estudio de la velocidad con la que una o varias especies químicas se transforman en otras, lo cual es indispensable a la hora de diseñar reactores, un campo de estudio propio de la ingeniería química Smith (1980). Teniendo en cuenta las expresiones cinéticas esperadas, se obtuvo la cantidad adecuada de datos experimentales para establecer formas empíricas y confiables de tales expresiones matemáticas de la velocidad de reacción.

Teniendo en cuenta el conjunto de reacciones posibles que se presentan en estos procesos fotocatalíticos y los métodos analíticos disponibles en este trabajo investigativo, se escogieron las siguientes sustancias cuyas concentraciones se monitorearon durante la reacción: cianuro, CN^-, peróxido de hidrógeno, H_2O_2, amonio, NH_4^+, Cianato, OCN-, y nitrato, NO_3^-, demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT). Estos permiten valorar el grado de descontaminación que se puede alcanzar por los procesos fotocatalíticos para el tratamiento. Para desarrollar las ecuaciones de ajuste de datos de concentración en función del tiempo se usó el método integral de análisis de datos y los parámetros cinéticos fueron calculados mediante el método de los mínimos cuadrados.

4.2 Experimentos con H_2O_2

Preliminarmente, la dosis de H_2O_2 se varió entre 20 y 176 mM. Las otras condiciones de reacción se mantuvieron constantes (Tabla 4.1). Estas se seleccionaron de acuerdo a la revisión bibliográfica (sección 1) e información obtenida a partir de empresas de la región (sección 3).

Tabla 4.1 Parámetros de operación de pruebas preliminares de fotocatálisis homogénea para oxidación de cianuro.

Parámetro	Valor	Unidad
Volumen de reacción	740	mL
pH	11	-
Concentración cianuro	100	mg/L
Tiempo de reacción	2 y 4	hr
Temperatura inicial	20	^{0}C
Presión (ambiente)	595	mmHg
Longitud de onda de máx. intensidad	365	nm
Potencia	8	W

La remoción de cianuro se midió después de 2 y 4 horas de reacción. La medición a 4 horas se hizo pensando en que el efluente de agua residual de la empresa minera es en operación tipo batch y por lo tanto, en algún caso supuesto, el tiempo de operación del sistema de tratamiento podría ser superior a las 2 horas planteadas inicialmente sin problema. También como una forma de visualizar la velocidad de oxidación de cianuro por efecto de la presencia de H_2O_2.

La eficiencia de remoción de cianuro depende fuertemente de la dosis de H_2O_2, Figura 4.1. A mayor dosis de este, mayor es la velocidad de remoción. Este resultado es comparable con los resultados de otros autores (Sarla et al., 2004; De et al., 1999). La máxima remoción de cianuro se logró con 176.4 mM de H_2O_2 después de 4 horas de reacción. Ha sido reportado que el primer producto de reacción es el cianato (Sarla et

al., 2004). Sin embargo, los productos intermediarios no fueron cuantificados durante estos experimentos preliminares.

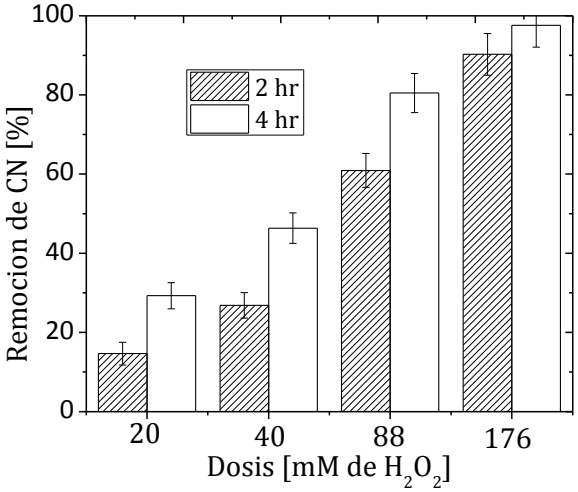

Figura 4.1 Remoción de cianuro con H_2O_2.

El uso de H_2O_2 tiene varias ventajas, p. ej., la no formación de intermediarios tóxicos y la capacidad para oxidar compuestos de cianuro "disociables con ácido débil", entre los cuales se encuentran los complejos con Cd, Zn y Cu. Sin embargo, los complejos con Au, Fe, y Co permanecen en la solución sin ser oxidados (esto también pasa con otros oxidantes como el cloro) (Griffiths et al., 1987). Debido a que no todo el H_2O_2 dosificado es consumido en los ensayos de oxidación de CN^-, se determinó la concentración final del mismo. Los resultados se presentan en la Figura 4.2.

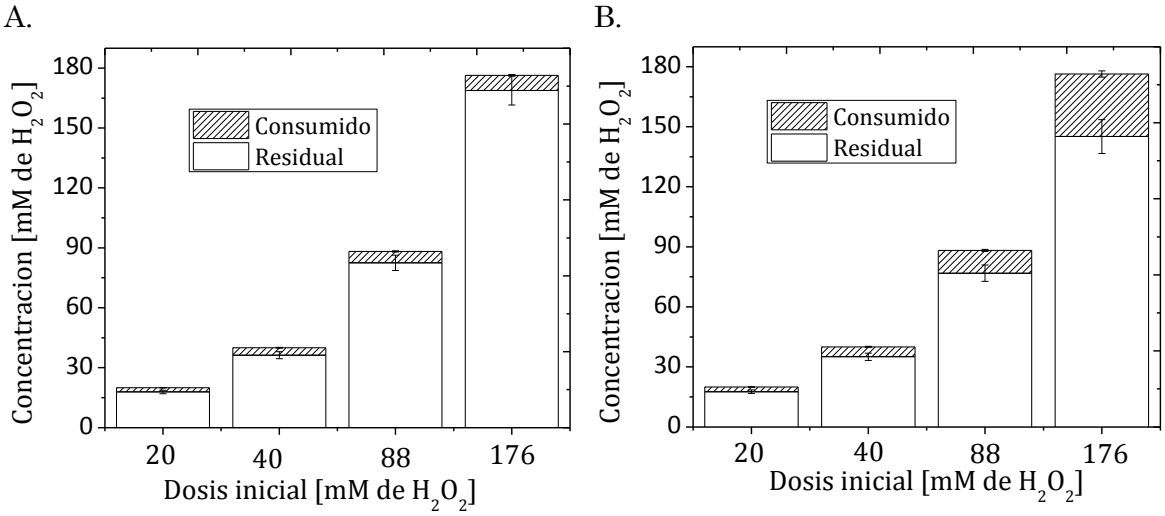

Figura 4.2 Concentración de H_2O_2 residual y consumido en oxidación de CN^-. A: después de 2 horas de reacción; B: después de 4 horas de reacción.

La cantidad de reactivo (H_2O_2) consumido en la oxidación de CN^- es, en general, muy pequeña con respecto a la dosis suministrada. La menor cantidad de H_2O_2 consumida se presenta para la dosis inicial de 20 mM y 2 hr de reacción (2.13 mM, correspondiente al

10.7%) y la mayor se presenta para una dosis inicial de 176.4 mM a las 4 hr de reacción (31.3 mM correspondiente al 17. 7%). Adicionalmente, se encontró que entre mayor es la dosis de H_2O_2 suministrada, mayor es la cantidad consumida en el proceso. El exceso de H_2O_2 que se consumió durante el proceso respecto a la cantidad de CN^- oxidado, considerando una relación molar 1:1, se puede determinar mediante la ecuación (4.1):

$$\text{Exceso} = \frac{\text{mol}_{H_2O_2} - \text{mol}_{CN^-}}{\text{Volumen}_{\text{solución}}} \tag{4.1}$$

Los resultados se muestran en la Figura 4.3. Se observa que, a medida que aumenta la dosis de H_2O_2, se consume mayor cantidad de H_2O_2 respecto a la estequiométrica para oxidar el ion CN^- a OCN^-. Esto implica que, adicional a la oxidación directa de cianuro, ocurren reacciones de mineralización de cianuro, ecuaciones (1.12)-(1.13) y la auto-descomposición de H_2O_2, ecuaciones (1.14)-(1.15) con mayor grado de avance.

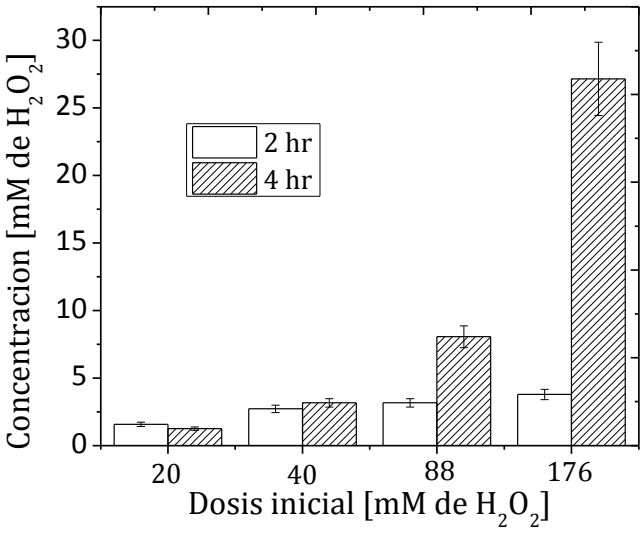

Figura 4.3 Diferencia entre la cantidad de H_2O_2 consumida y la cantidad de CN^- oxidado

Adicional al efecto de la concentración de H_2O_2, se ha reportado que la disminución de pH puede mejorar la velocidad de remoción moderadamente (alrededor de 10% desde pH = 12 a pH = 10) (Khodadadi et al., 2005). Así mismo, la adición de dosis mínimas de un catalizador (como por ejemplo cobre), puede aumentar la velocidad de remoción unas 2 a 3 veces y es mucho más económico (Griffiths et al., 1987). Consecuentemente, en este trabajo considerando la presencia de Cu en las ARI (sección 3, Tabla 3.4), se optó por analizar el efecto de la presencia de este metal en la solución reaccionante de CN^- y H_2O_2. Teniendo en cuenta la poca variación en la oxidación de cianuro y la alta variación en la concentración de H_2O_2 residual entre 2 y 4 hr de oxidación, se fijó en 2 hr el tiempo de reacción para los experimentos posteriores.

4.3 Experimentos con H_2O_2/Cu

Con la dosis mínima de H_2O_2 (20 mM) se hizo análisis del efecto de cobre (como Cu^{+2}) en solución. Las dosis de cobre analizadas fueron 5, 12 y 50 mg/L partiendo de solución stock de $CuSO_4$ a 1000 mg Cu^{+2}/L. El pH, la temperatura y demás condiciones de operación se mantuvieron igual que en el caso anterior. Los resultados se presentan en la Figura 4.4.

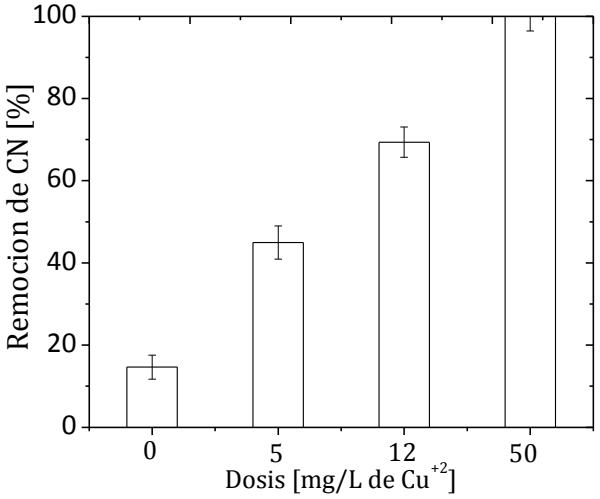

Figura 4.4 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu. 20 mM de H_2O_2.
Tiempo de reacción = 2 horas

Los resultados demuestran una mejora notable cuando se adiciona Cu^{+2} a la solución. La eficiencia de remoción aumenta desde 14.6% (cuando se dosifica solo 20 mM de H_2O_2) hasta 44.9, 69.4 y 99.96% con 5, 12 y 50 mg/L de Cu, respectivamente. Es decir, una eficiencia en remoción de cianuro 3 a 6 veces mayor. Esto es comparable con resultados de otros autores (Kitis et al., 2005; Sarla et al., 2004). Este aumento de eficiencia se atribuye a las vías de oxidación de CN^- con H_2O_2 catalizadas por Cu^{+2} presentadas en la sección 1. Estas vías corresponden a la oxidación vía formación de cianógeno, ecuaciones (1.18)-(1.19), oxidación vía formación de HO*, ecuaciones (1.16)-(1.6), y la oxidación directa de CN^- y sus complejos cúpricos con H_2O_2, ecuación (1.11).

4.4 Experimentos con H_2O_2/Cu/UV

Con el fin de evaluar el efecto de la radiación UV, se fijó la dosis la mínima de H_2O_2 y Cu^{+2}, 20 mM y 5 mg/L, respectivamente. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes, ver Tabla 4.1. Los resultados se presentan en la Figura 4.5.

La remoción de cianuro solo por efecto de la radiación UV es mínima (2.4%), La combinación UV/H_2O_2 mejora de forma notable la oxidación de CN^-, pasando de 14% con solo H_2O_2 (Figura 4.1), a 30%. Esto se debe a que la radiación UV descompone el H_2O_2

en radicales HO*, ecuación (1.16), responsables de oxidar de forma más rápida el ion CN^-. La adición de radiación UV al sistema de reacción H_2O_2/Cu con CN^- aumenta la remoción de CN^- desde 45% (Figura 4.4) hasta 87%, que corresponde casi al doble de la remoción inicial. Esto denota un efecto sinérgico ya que, adicional al mecanismo de catálisis de Cu^{+2} en la oxidación de CN^- por H_2O_2, se ha sugerido que la presencia de cobre aumenta la longitud de onda en la que H_2O_2 se descompone en radicales HO* (Parker (1983), citado por Sarla et al., (2004)). Consecuentemente, aunque la longitud de onda irradiada en estos experimentos es mayor a 300 nm, es eficiente para la reacción de producción de radicales OH*.

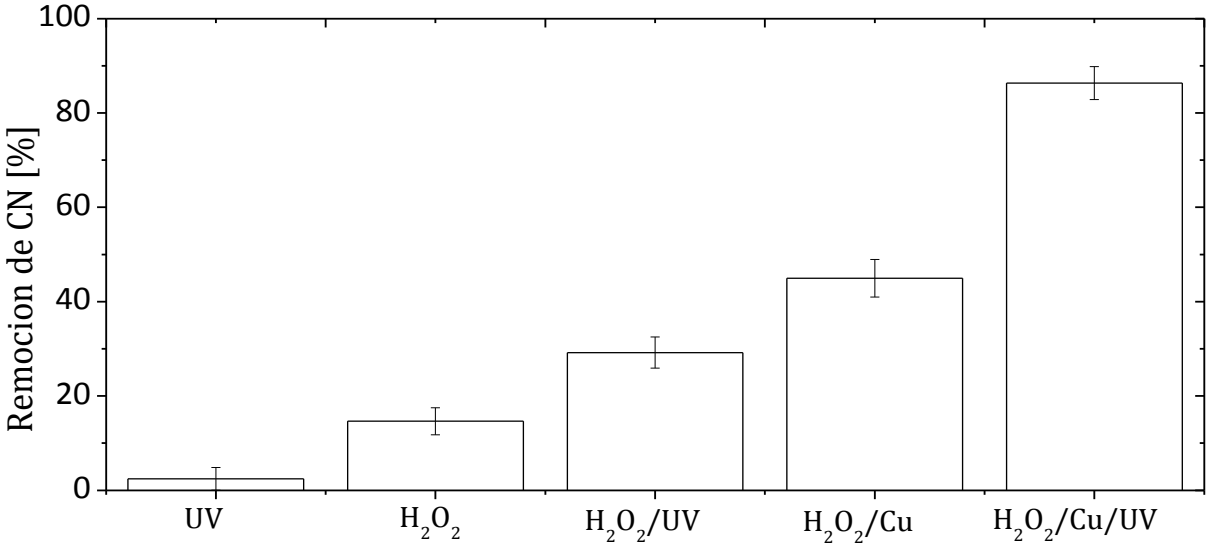

Figura 4.5 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV. 20 mM de H_2O_2. 5 mg/L de Cu. Tiempo de reacción = 2 horas

La concentración de H_2O_2 residual fue de 15.73 y 17.1 mM para los sistemas H_2O_2/Cu/UV y H_2O_2/UV, respectivamente. De esta forma, hay a un mayor consumo de H_2O_2 en el sistema que remueve la mayor cantidad de CN^- (H_2O_2/Cu/UV); no obstante, la concentración de H_2O_2 al final de la reacción es aún alta.

Se realizaron experimentos adicionales de remoción de cianuro usando diferentes concentraciones de H_2O_2 y Cu^{+2} en presencia de UV para establecer el intervalo de las variables que se utilizará en el diseño experimental. Inicialmente, a partir de información bibliográfica (Barakat et al, 2004; Sarla et al. 2004), la dosis de H_2O_2 se varió entre 10 y 30 mM y la concentración de Cu^{+2} entre 1 y 50 mg/L. Las características de la fuente de radiación y demás condiciones de operación como pH, concentración de cianuro, temperatura, etc. se mantuvieron constantes (como en Tabla 4.1). Los resultados de remoción de cianuro obtenidos se presentan en la Figura 4.6.

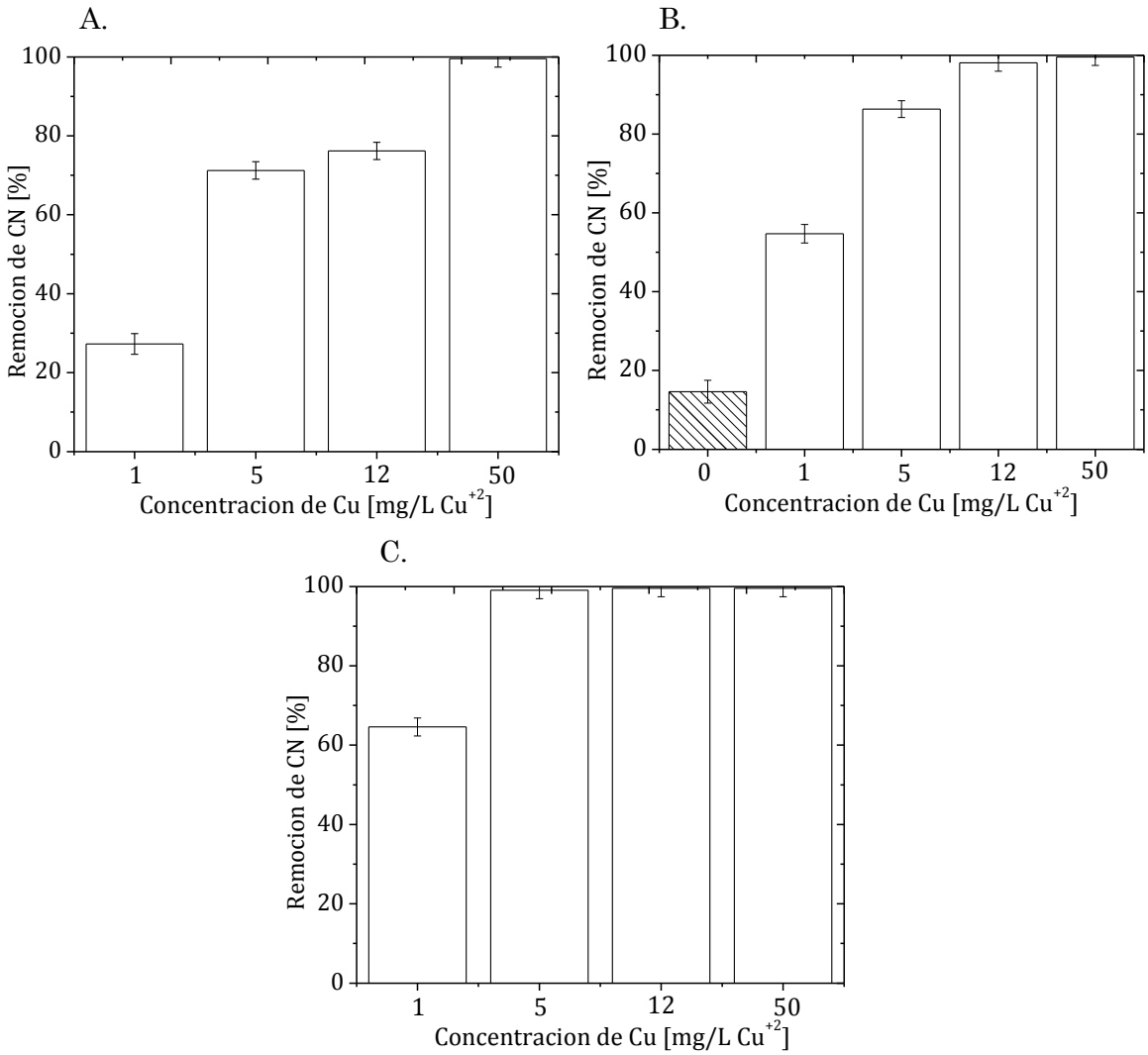

Figura 4.6 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV. Tiempo de reacción = 2 horas, concentración de H_2O_2: A = 10 mM, B = 20 mM, C = 30 mM.

De la Figura 4.6 se puede observar que el porcentaje de remoción de cianuro es directamente proporcional a la dosis de H_2O_2 y a la concentración de Cu^{+2} aplicadas. La menor remoción de cianuro (27.3%) se observa para una dosis de 10 mM de H_2O_2 y 1 mg/L de Cu^{+2}. Por el contrario, se observa que cuando la concentración de Cu^{+2} aumenta a 50 mg/L, independientemente de la dosis de H_2O_2, la remoción de cianuro es la máxima (99.53%). Esto mismo pasa cuando la concentración de Cu^{+2} es 12 mg/L y la dosis de H_2O_2 es 30 mM. Así entonces, aunque varias condiciones de reacción permitieron alta remoción de cianuro (>98%), algunas de estas consumieron mayor cantidad de H_2O_2 que otras. El consumo de H_2O_2 en cada una de las condiciones de reacción experimentadas se presenta en la Figura 4.7.

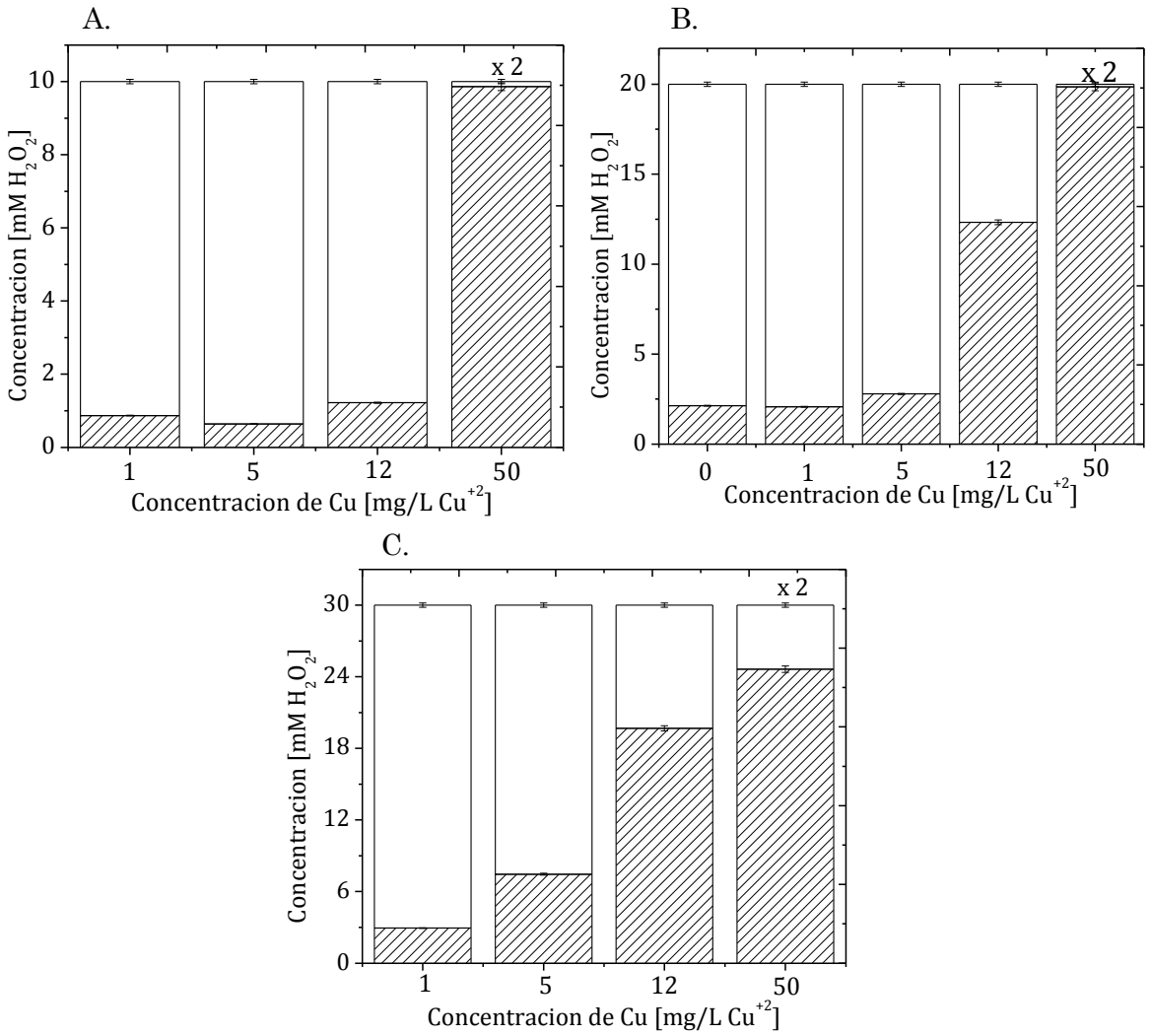

Figura 4.7 Dosis de H_2O_2 aplicada (*altura total*) y consumida (*sombreada*) para la remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV. Tiempo de reacción = 2 horas. Concentración de H_2O_2: A = 10 mM, B = 20 mM, C = 30 mM.

En la Figura 4.7, la altura de cada columna representa la dosis total de H_2O_2 que fue aplicada en cada experimento mientras que la parte sombreada representa la cantidad de H_2O_2 que se consumió durante la prueba. En los experimentos que corresponden a la concentración de Cu^{+2} de 50 mg/L, se suministró dos veces la dosis de H_2O_2 aplicada al inicio de la reacción debido a que, por su alta velocidad de consumo, fue necesario hacer re-inyección de H_2O_2 a mitad del proceso reactivo (1 hr). Por ejemplo, para una dosis inicial de 20 mM de H_2O_2 y 50 mg/L de Cu^{+2}, fueron aplicados, en total, 40 mM H_2O_2 a la reacción y se consumieron cerca de 39 mM del mismo. Adicionalmente, al mantener la concentración de Cu^{+2} constante, la cantidad de H_2O_2 consumida aumenta con la dosis de H_2O_2 aplicada. De igual forma, cuando la dosis de H_2O_2 aplicada permanece constante, su cantidad consumida aumenta proporcionalmente con el aumento en la

concentración de Cu^{+2}. Por ejemplo, cuando la dosis inicial aplicada de H_2O_2 es de 30 mM y la concentración de Cu^{+2} es 50 mg/L, se consume la mayor cantidad de H_2O_2 (49.3 mM, que corresponde a dos veces el valor que representa la altura de la columna sombreada en Figura 4.7.C). El caso contrario ocurre cuando la dosis aplicada de H_2O_2 es 10 mM y la concentración de Cu^{+2} es 5 mg/L (solo 0.64 mM son consumidos). El aumento en el consumo de H_2O_2 se atribuye al efecto catalítico del Cu^{+2} para la descomposición en OH^*, ecuaciones (1.23)-(1.26) y ecuación (1.16), y la subsecuente oxidación de CN^-, ecuación 1.5. Otra reacción importante es la auto-descomposición de H_2O_2 en H_2O y O_2, ecuaciones (1.14)-(1.15) (Sarla et al., 2004), cuyo grado de avance se incrementa a medida que aumenta la concentración de H_2O_2 (que se evidenció experimentalmente con el aumento de la tasa de aparición de burbujas gaseosas). Esta auto-descomposición de H_2O_2 ha sido estudiada por otros autores y se ha encontrado que su cinética es una función de segundo orden con respecto a la concentración de H_2O_2 y de primer orden con respecto a la concentración del metal en cuestión, como lo reportaron Haber y Weiss (1934) para el caso particular del hierro. Finalmente, seis experimentos condujeron a una remoción de cianuro mayor al 98%. De ellos, el que requiere menor dosis de H_2O_2 y Cu^{+2}, con una concentración de H_2O_2 residual relativamente baja, corresponde a una dosis inicial de 20 mM de H_2O_2 y 12 mg/L de Cu^{+2} (12.3 mM de H_2O_2 consumidos). Sin embargo, la elección del conjunto de condiciones de operación también depende de factores de tipo ambiental y económico. De hecho, altas concentraciones de cobre no son favorables desde el punto de vista ambiental ya que la normativa actual colombiana exige una concentración máxima de 1 mg/L de cobre en efluentes residuales de la industria minera (esta concentración, no obstante, puede estar sujeta a ajuste por parte del plan de ordenamiento del recurso hídrico (Decreto 1076 de 2015 de MinAmbiente)). Adicionalmente, altas concentraciones de H_2O_2 no son favorables desde el punto de vista económico.

Tomando como criterio la norma ambiental legal actual colombiana, se fijó la concentración de cobre máxima ($[Cu]_{max}$) en 1 mg/L y se analizó el efecto de la dosis inicial de H_2O_2 sobre la oxidación de cianuro. Así entonces, la dosis de H_2O_2 se varío entre 0 y 70 mM. Los resultados se presentan en la Figura 4.8. La oxidación de cianuro por H_2O_2, catalizada por 1 mg/L de Cu^{+2} y radiación UV, aumenta a medida que lo hace la dosis de H_2O_2 aplicada. El máximo de oxidación de CN^- se pudo alcanzar con 70 mM de H_2O_2 (>99.52%). Si adicionalmente se tienen en cuenta los resultados de la Figura 4.6, se evidencia que la dosis de H_2O_2 requerida para oxidar todo el cianuro presente en solución disminuye a medida que aumenta la concentración de Cu^{+2}. Así entonces, para 1, 5, 12, y 50 mg/L de Cu^{+2} se requiere aplicar 70, 30, 20 (98% de remoción) y 10(x2) mM de H_2O_2, respectivamente. No obstante, se debe tener en cuenta que estos valores pueden cambiar dependiendo de la fuente de radiación usada. Por ejemplo, el aumento de la potencia de radiación y la disminución de la longitud de onda (acercándose a 254 nm) pueden disminuir la cantidad requerida de estos reactivos. Malhotra et al. (2005) reportaron oxidación completa de 100 mg/L de CN^- aplicando 35 mM de H_2O_2 (sin uso

de Cu^{+2}) y radiación UV de 25 W con longitud de onda de máxima intensidad de 254 nm en 40 min de reacción.

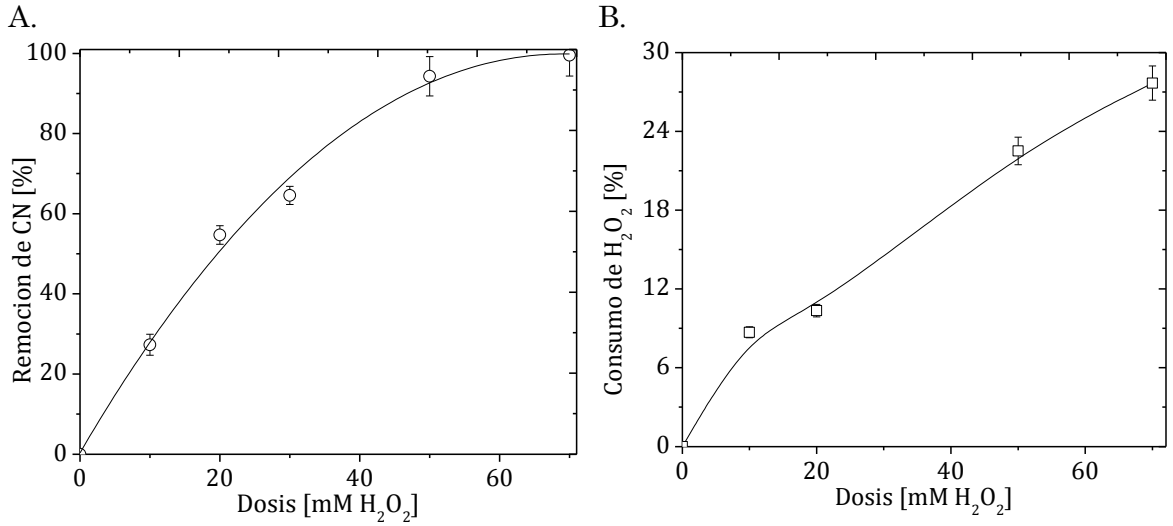

Figura 4.8 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV, concentración de Cu^{+2} = 1 mg/L, tiempo de reacción = 2 horas. A: Porcentaje de remoción. B: Consumo de H_2O_2.

Así mismo, Hassan et al. (2015) señalaron que el orden de la velocidad de oxidación es igual a uno para valores bajos de intensidad, mientras que para valores altos, es de orden 0.5. Adicionalmente, en oxidación de cianuro de aguas residuales de industria minera, con dosis de H_2O_2 entre 40 y 89 mM, 12 mg/L de Cu^{+2} y 60 mg/L de CN, el aumento de temperatura en el rango de 12^0C a 45^0C puede aumentar la eficiencia de oxidación de cianuro de 85 a 100% (Khodadadi et al. 2005). Otro parámetro importante que se analiza en la literatura es el efecto del pH; el cual tiene un rango óptimo para la velocidad de oxidación de CN^- que generalmente se encuentra entre 9 y 10 y más específicamente, alrededor de 9.7 (Khodadadi et al. 2005). No obstante, a 20^0C y fuerza iónica despreciable, valores de pH menores a 10 o incluso 10.5, permiten la formación de ácido cianhídrico, HCN, que se puede volatilizar fácilmente a la atmósfera (Lötter, 2005) y por esto es preferible llevar a cabo las reacciones de oxidación de cianuro a valores de pH mayores (*v.g* pH = 11, como en este trabajo).

4.5 Experimentos con TiO_2

Se hicieron algunos ensayos preliminares con el fin de definir la dosis adecuada de catalizador TiO_2. La carga de TiO_2 se varió entre 0.05 y 1 g/L y se analizó el efecto del flujo de oxígeno, O_2, (mediante bombeo de aire) sobre la oxidación de cianuro en solución. Los resultados se presentan en la Figura 4.9.

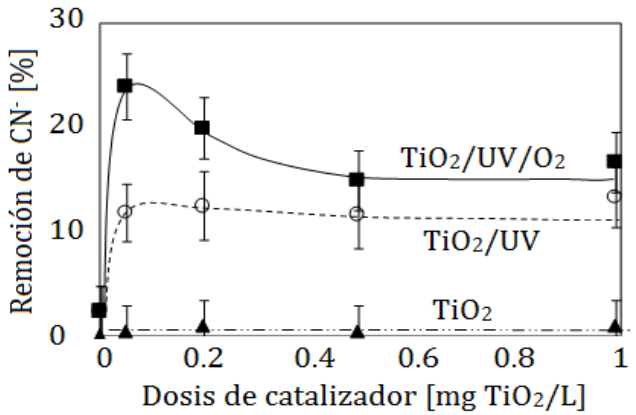

Figura 4.9 Remoción de cianuro con TiO_2/UV. Flujo de aire: 19 mL/s. Tiempo de reacción = 2 hr

Para analizar la adsorción total de cianuro sobre TiO_2, se dejó la solución en contacto con TiO_2 en condiciones de oscuridad y se cuantificó la concentración final de cianuro después de 2 hr. En este caso, se obtuvo una adsorción de cianuro menor a la detectable por el método de titulación, 1 mg/L de CN^-. Al someter a radiación UV la mezcla de CN^- y TiO_2 la remoción de cianuro se mantuvo entre el 11.7 y el 12.5% para todas las dosis de catalizador, Figura 4.9. Sin embargo, la remoción mejoró notoriamente cuando se burbujeó aire a través de la solución; en este caso, la remoción fue mayor para una dosis de 0.05 g/L de TiO_2, 24%. El burbujeo de aire garantiza la existencia de oxígeno disuelto en la solución; como se mencionó en la parte introductoria, esto mejora la eficiencia del proceso debido a que el oxígeno evita la recombinación electrón hueco en el catalizador. Adicionalmente, existe un límite de flujo de aire que aumenta la eficiencia de oxidación. Un ejemplo del comportamiento de la velocidad de oxidación de cianuro en función del flujo de oxígeno se presenta en la Figura 4.10.

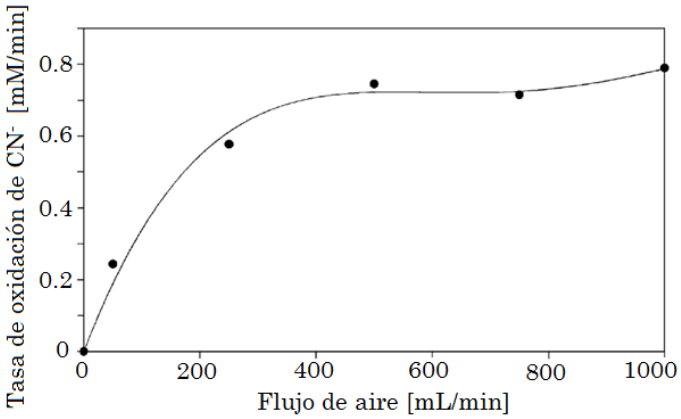

Figura 4.10 Efecto del flujo de aire en velocidad inicial de oxidación de CN^-. 100 mg CN^-/L. pH =12. Temperatura= 20^0C. 1 L de solución. 1 g/L TiO_2. Adaptada de Chiang et al. (2003).

La velocidad inicial de oxidación en Figura 4.10 se vuelve independiente del flujo de aire a partir de unos 400 mL/min (6.7 mL/s). Consecuentemente, se puede afirmar que el flujo de aire en este trabajo (19 mL/s) garantiza que la tasa de oxidación de CN^- es la máxima correspondiente. Cuando se hace burbujeo de aire, la dosis de catalizador que resulta en una mejor remoción de cianuro es 0.05 g/L, mayores dosis disminuyen esta remoción. Esto se debe a que el aumento de TiO_2 sólido, aumenta la turbidez de la mezcla y, por ende, disminuye la capacidad de penetración de luz a la misma, disminuyendo así, la eficiencia de remoción de cianuro. Este efecto inhibitorio ha sido reportado por otros autores (Domènech et al., 2001). En trabajos de otros autores, la dosis de catalizador que presenta la mejor remoción de contaminantes puede variar con las características del sistema reaccionante. Por ejemplo, la potencia de la radiación UV y el tipo de contaminante. Dobrosz-Gómez et al. (2015) encontraron una dosis optima de 0.5 g/L de TiO_2 DP-25 para la degradación de fenol (20 mg/L) con radiación UV de 8W (λ = 365 nm); Kim et al. (2015) encontraron 0.05 g/L de TiO_2 DP-25 como dosis óptima para la remoción de cianuro (26 mg/L) con radiación UV de 9.38W (λ entre 180-280 nm). Wahaab et al. (2010) obtuvieron un óptimo de 0.25 g/L de TiO_2 DP-25 para la remoción de 350 mg/L de cianuro con radiación UV de 400W (λ = 365 nm).

4.6 Experimentos con $H_2O_2/TiO_2/Cu/UV$

Se realizó otra serie de experimentos con el fin de determinar la dosis límite de las otras sustancias que pueden mejorar la eficiencia de oxidación de cianuro mediante fotocatálisis con TiO_2, p. ej. H_2O_2 y Cu. Se analizaron dosis mínimas de H_2O_2 (8.8 y 14.7 mM) y máximas de Cu^{+2}(244 y 1221 mg/L). Los resultados se presentan en la Figura 4.11.

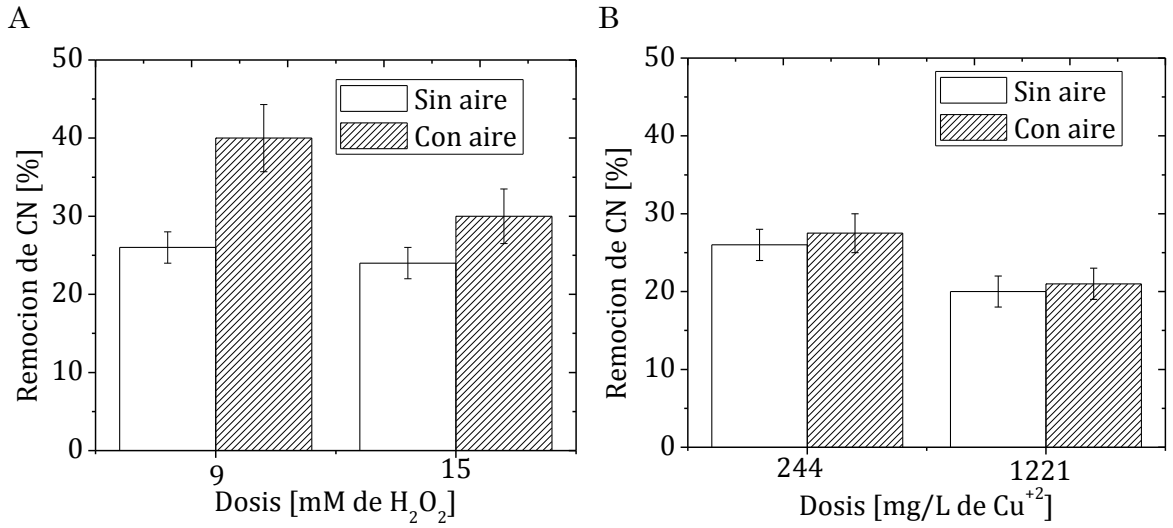

Figura 4.11 Efecto de máximas concentraciones de Cu^{+2} y mínimas de H_2O_2 en fotocatálisis heterogénea de cianuro. **A:** resultados con H_2O_2. **B:** resultados con Cu.

A las condiciones estudiadas, el aumento de la dosis de cobre Cu^{+2} no se ve muy influenciado por el flujo de aire. Sin embargo, diferencias más notables se observaron al variar la dosis de H_2O_2, en presencia de aire. En este caso, se tiene un efecto positivo en la remoción de cianuro, alcanzando el 40% de remoción de CN^- cuando se hace burbujeo de aire. La disminución en la remoción de cianuro al aumentar la concentración de H_2O_2 de 8.82 a 14.7mM (principalmente cuando hay flujo de oxígeno) puede atribuirse a posible inhibición de H_2O_2 producida por reacción con radicales HO* producidos en la superficie de TiO_2, ecuaciones (4.2)-(4.3) (Wang y Hong, 1999).

$$H_2O_2 + HO^* \rightarrow H_2O + HO_2^* \quad (4.2)$$

$$HO_2^* + HO^* \rightarrow H_2O + O_2 \quad (4.3)$$

Un efecto similar sobre la remoción de CN^- se aprecia con el aumento de concentración de cobre (1221 mg/L). Esto puede corresponder al aumento de turbidez notable en la solución debido a la formación de Cu^0 y complejos hidratados de cobre (Sarla et al., 2004) con la consecuente disminución de la capacidad de penetración de la luz a través de la mezcla de reacción. Con base en estos experimentos y principalmente por la alta concentración de cobre empleada frente a la remoción obtenida con la desventaja de la formación de lodos durante la reacción, se descarta el uso de altas concentraciones de cobre en ensayos posteriores.

Finalmente, se tomaron las condiciones límite que hasta ahora se han experimentado en este trabajo para ser evaluadas en 1 hr de reacción sobre la oxidación de cianuro. Se tomó la dosis mayor de H_2O_2 para combinarla con las dos concentraciones límite de Cu^{+2}. La concentración de cianuro fue 500 mg/L. Así entonces, se aplicó, en el primer experimento, 90 mM de H_2O_2 y 1 mg/L de Cu^{+2} y en el segundo, 90 mM de H_2O_2 y 12 mg/L de Cu. Adicionalmente, debido al bajo porcentaje de oxidación en el primer experimento, se realizó un tercer experimento aplicando una carga de TiO_2 de 0.05 g/L. Los resultados se presentan en la Figura 4.12.

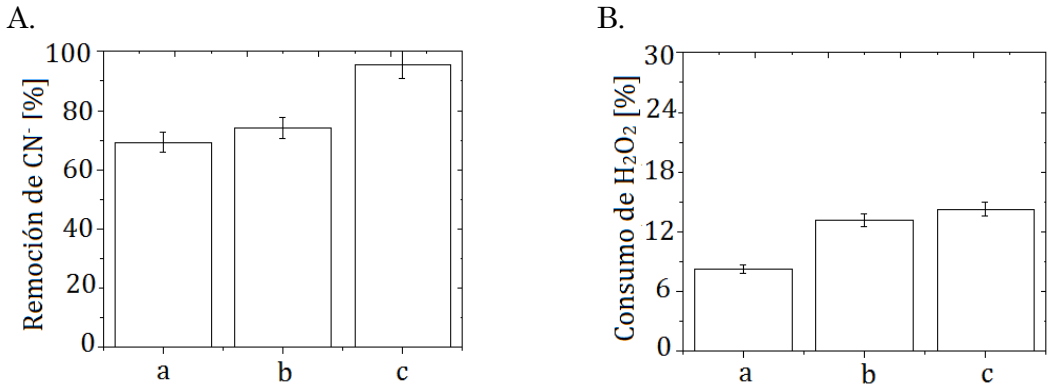

Figura 4.12 Remoción de cianuro con H_2O_2/Cu/UV y H_2O_2/TiO_2/Cu/UV, tiempo de reacción = 1 hr, [CN^-] = 500 mg/L. **A:** Remoción de cianuro, **B:** Consumo de H_2O_2, **a:** 90 mM H_2O_2–1 mg/L Cu, **b:** 90 mM H_2O_2–1 mg/L Cu^{+2}–0.05 g/L TiO_2, **c:** 90 mM H_2O_2– 12 mg/L Cu.

El experimento a, con 90 mM de H_2O_2 y 1 mg/L de Cu^{+2}, presentó baja oxidación de cianuro (69%); debido a esto, se optó por aplicar una concentración de TiO_2 que, en experimentos anteriores, aplicando solo TiO_2/UV, había sido la más adecuada para la oxidación de cianuro, 0.05 g/L. Sin embargo, la oxidación de cianuro tan solo aumentó un 5% (experimento b). La combinación de procesos avanzados de oxidación H_2O_2/UV y TiO_2/UV también ha sido estudiada por otros autores, quienes ha reportado que dosis inadecuadas de H_2O_2 disminuyen la eficiencia de oxidación del proceso TiO_2/UV (Quispe et al., 2011) y que adicionalmente, las dosis óptimas de cada componente, aplicado por separado, no lo son cuando se aplica el proceso en conjunto (Doménech et al., 2001).

De otro lado, el experimento con 90 mM de H_2O_2 y 12 mg/L de Cu^{+2} (experimento c) presentó el mejor porcentaje de oxidación de cianuro, 95%, valor muy cercano al aceptable en este trabajo para la oxidación de cianuro, 99%. Según experimentos anteriores, esto indica que aplicando una dosis mayor de alguno de los dos componentes (H_2O_2 o Cu), es posible alcanzar una oxidación de cianuro mayor al 99% en 1 hr de reacción manteniendo constantes el resto de parámetros de la reacción.

Otros experimentos similares que no se presentan aquí pero que igualmente fueron realizados secuencialmente variando las concentraciones de H_2O_2, CN^- (hasta 500 mg/L), Cu^{+2} y TiO_2 permitieron definir rangos de concentración de estos dónde se pudiesen optimizar las condiciones de oxidación de cianuro (condiciones que permitan alcanzar el 99% de oxidación de cianuro con la concentración estricta de cada uno de los parámetros analizados). Por la alta eficiencia del proceso de oxidación homogéneo (H_2O_2/Cu/UV) en comparación al heterogéneo (con adición de TiO_2) se optó por optimizar cada uno de los dos por separado, pero, teniendo en cuenta además la optimización de un proceso oxidativo con la concentración de Cu^{+2} limite en la norma legal (1 mg/L).

4.7 Optimización del proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro

4.7.1 Fotocatálisis homogénea con [Cu^{+2}] = 1 mg/L

Manteniendo la concentración de cobre constante en 1 mg/L, límite máximo permisible de concentración de cobre en efluentes de la industria minera colombiana, (Res. No. 0631 de 2015), y variando las concentraciones de H_2O_2 y CN^-, se realizó un diseño experimental con el fin de encontrar las condiciones óptimas del proceso oxidativo. Las condiciones de cada experimento y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.2.

El porcentaje de oxidación de cianuro varió entre 32 y 99.5%. Para 100 mg/L de CN^-, 50 mM de H_2O_2 fueron suficientes para alcanzar oxidación de cianuro mayor a 99%; sin embargo, para 300 mg/L de CN^- se observó que tal remoción de cianuro requería 90 mM de H_2O_2. Para 500 mg/L de CN^-, no se alcanzó el 99% de oxidación de cianuro. La DQO

inicial de las soluciones fue de 101, 221, y 343 mg/L de O_2 para 100, 300, y 500 mg/L de CN^-, respectivamente. El porcentaje de remoción de DQO, a diferencia del de oxidación de cianuro, estuvo solo entre 35 y 74%, lo que indica que, en ningún caso, se oxidó completamente la totalidad de sub-productos de reacción.

Tabla 4.2 Resultados experimentales. Fotocatálisis homogénea, [Cu^{+2}] constante.

Corrida	mM H_2O_2	mg/L CN^-	$\%R_{CN^-}$	$\%R_{DQO}$	$\%C_{H2O2}$
1	10	300	47.43	39.64	14.39
2	90	500	90.38	73.34	13.71
3	10	100	72.03	45.64	7.07
4	50	500	75.48	63.09	18.49
5	50	100	99.51	64.67	7.60
6	90	100	99.51	69.33	10.16
7	50	300	87.10	73.66	9.05
8	10	500	32.69	34.70	26.00
9	90	300	99.40	73.91	18.91

El ajuste de las variables de respuesta se realizó mediante análisis de regresión. La ecuación polinomial encontrada representa la variación de $\%R_{CN^-}$, $\%R_{DQO}$ y $\%C_{H2O2}$ en función de [H_2O_2] (A) y [CN^-] (B). Según las ecuaciones (4.4)-(4.6), la oxidación de cianuro, la remoción de DQO y el consumo de H_2O_2 son función lineal y cuadrática de la concentración de H_2O_2 y CN^-.

$$\%R_{CN^-} = 69.9907 + 1.1501 \cdot A - 0.1120 \cdot B - 8.619 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 + 9.441 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B + 7.25 \cdot 10^{-6} \cdot B^2 \quad (4.4)$$

$$\%R_{DQO} = 32.6489 + 0.9528 \cdot A + 0.0287 \cdot B - 6.904 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 + 4.672 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B - 9.85 \cdot 10^{-5} \cdot B^2 \quad (4.5)$$

$$\%C_{H_2O_2} = 1.8937 - 0.0832 \cdot A + 0.0560 \cdot B + 2.079 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 - 4.810 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B - 6.96 \cdot 10^{-6} \cdot B^2 \quad (4.6)$$

Adicionalmente, la interacción entre la concentración de estos dos componentes también afecta este porcentaje de oxidación. Los efectos principales y de interacción entre las variables independientes se presentan en las Tabla 4.3 a Tabla 4.5.

Tabla 4.3 Análisis de varianza para $\%R_{CN^-}$. Fotocatálisis homogénea (1 mg Cu^{+2}/L).

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: [H_2O_2]	3134.56	1	3134.56	320.02	0.0004
B: [CN^-]	876.04	1	876.04	89.44	0.0025
A^2	380.33	1	380.33	38.83	0.0083
A ·B	228.16	1	228.16	23.29	0.017
B^2	0.1682	1	0.1682	0.02	0.904
Error total	29.38	3	9.765		
Total (corr.)	4648.64	8			

r^2 = 0.994; r^2 ajustado = 0.983

Tabla 4.4 Análisis de varianza para $\%R_{DQO}$. Fotocatálisis homogénea (1 mg Cu^{+2}/L).

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: [H_2O_2]	1555.26	1	1555.26	121.24	0.0016
B: [CN^-]	12.07	1	12.07	0.94	0.4036
A^2	244.06	1	244.06	19.03	0.0223
A·B	55.88	1	55.88	4.36	0.1282
B^2	31.07	1	31.07	2.42	0.2175
Error total	38.48	3	12.82		
Total (corr.)	1936.82	8			

r^2 = 0.980; r^2 ajustado = 0.947

Tabla 4.5 Análisis de varianza para $\%C_{H_2O_2}$. Fotocatálisis homogénea (1 mg Cu^{+2}/L).

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: [H_2O_2]	3.650	1	3.650	0.24	0.659
B: [CN^-]	185.593	1	185.593	12.10	0.040
A^2	22.133	1	22.133	1.44	0.316
AB	59.1361	1	59.1361	3.85	0.144
B^2	0.155	1	0.155	0.01	0.926
Error total	46.03	3	15.34		
Total (corr.)	316.70	8			

r^2 = 0.885; r^2 ajustado = 0.612

El procedimiento de análisis de varianza, ANOVA, trata de analizar la variación en un conjunto de respuestas y asignar partes de esta variación a cada variable independiente (Wackerly et al., 2008). De esta manera, los resultados del ANOVA fueron útiles para la determinación de los efectos principales y de interacción entre las variables independientes. Los datos de suma de cuadrados, grados de libertad, y cuadrado medio dan un índice la variabilidad de la variable de respuesta en función de cada efecto (el cuadrado medio es igual a la suma de cuadrados divida entre los grados de libertad). La razón F, calculada mediante la relación del cuadrado medio respectivo y el cuadrado medio del error, es útil para evaluar la existencia de una diferencia significativa de las varianzas de cada efecto. En este sentido, entre mayor es el valor de la razón F, mayor es la significancia del efecto correspondiente sobre la variable de respuesta (Miller y Miller, 2002; Rivera et al., 2014). Consecutivamente, el valor P es útil para identificar los efectos que tienen influencia significativa estadísticamente sobre la variable de respuesta. De esta forma, si el valor P es menor que 0.05, el efecto respectivo tiene una significancia estadística con el 95% de nivel de confianza (Montgomery, 2005).

Según la Tabla 4.3, los efectos que tuvieron un valor P menor a 0.05 fueron los efectos principales A, B, A^2, y el efecto de la interacción AB, mientras que el efecto B^2, que representa la concentración de cianuro al cuadrado, no fue significativo (en el rango analizado). La variabilidad de $\%R_{CN^-}$ estuvo representada en un 99.37% por el modelo usado, según el valor obtenido del coeficiente de determinación r^2. El coeficiente de

determinación ajustado por el número de coeficientes estimados fue de 98.31%. Adicionalmente, el error medio absoluto (promedio de los residuos) fue de 1.41±3.13. Según la Figura 4.13.A, el modelo de oxidación de cianuro representa los resultados experimentales con buena exactitud y precisión, por lo tanto, el modelo puede ser considerado como un buen ajuste. Por último, el estadístico de Durbin-Watson obtenido, 1.17, estuvo dentro del rango de indecisión de auto-correlación serial del error frente a los factores de análisis (este rango varía desde 0.63 hasta 1.70 para 9 experimentos con 2 factores (Gujarati y Porter, 2010). Para solucionar esta indecisión se graficaron los residuos frente a las condiciones experimentadas, Figura 4.13.B.

A partir de la Figura 4.13.B y la Tabla 4.3 se concluye que no hay una correlación definida de los residuos del modelo en función de ninguno de los factores [H_2O_2], [CN^-] u orden de corrida, sino que, por el contrario, son oscilantes con valores positivos y negativos. Con base en esto, se descartó la indecisión obtenida en el valor del estadístico de Durbin-Watson. Los efectos determinantes sobre $\%R_{DQO}$ fueron la concentración de H_2O_2 y el cuadrado de la misma. Estos efectos también fueron significativos en la oxidación de cianuro.

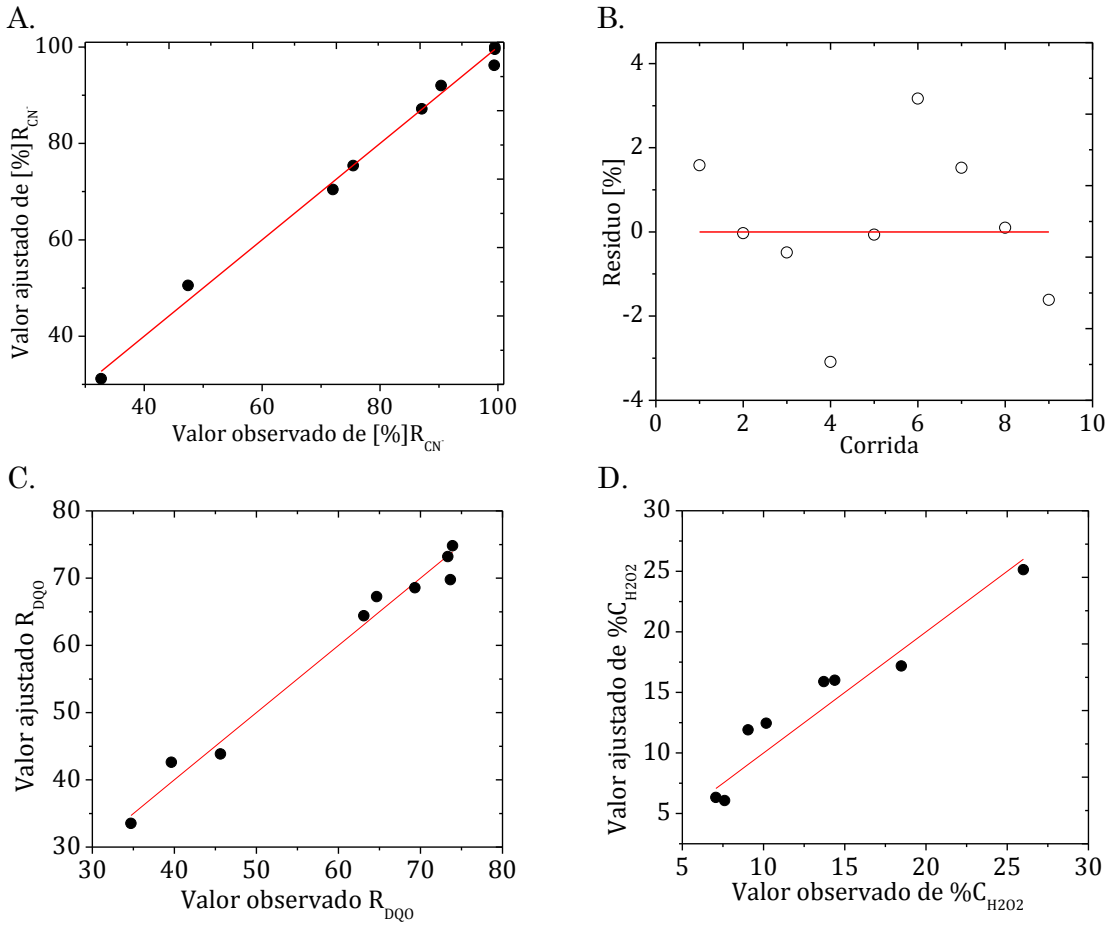

Figura 4.13 A: Comparación de datos experimentales con los calculados por el modelo de: **A:** $\%R_{CN^-}$. **C:** $\%R_{DQO}$. **D:** $\%C_{H2O2}$. **B:** Residuos del modelo de ajuste de $\%R_{CN^-}$

La concentración de cianuro, que, en el caso anterior, influyó significativamente sobre $\%R_{CN^-}$, resultó ser poco determinante sobre $\%R_{DQO}$. Esto se debe a que la demanda química de oxígeno depende, además de la concentración de cianuro, de los subproductos de reacción. Los datos de $\%R_{DQO}$ estuvieron representados en un 98.0% por el modelo usado, según el valor respectivo de r^2 (94.7% ajustado por los grados de libertad). El error de los datos ajustados fue de 1.73±3.58%. Según estos resultados y verificando la exactitud y precisión de los datos experimentales con los ajustados en Figura 4.13.C, el modelo usado se considera como un buen ajuste. El estadístico de Durbin-Watson, 3.3, indicó que no hay correlación serial del error frente a los factores de análisis.

El efecto que fue estadísticamente significativo sobre $\%C_{H2O2}$ con nivel de confianza mayor al 95% fue solamente la concentración de cianuro (B: $[CN^-]$). El coeficiente de determinación r^2 fue de 85.5% (61.2% ajustado por grados de libertad). El error de los datos ajustados fue de 1.98±3.92. El gráfico de paridad en la Figura 4.13.D indica que el modelo representa adecuadamente la tendencia de los datos experimentales, finalmente, se considera aceptable el modelo de regresión usado.

Para cuantificar el impacto de los factores sobre las variables de respuesta, se usó el análisis de Pareto. Los diagramas obtenidos se presentan en la Figura 4.14. La línea vertical, ubicada sobre aproximadamente 3 en el eje horizontal, corresponde al valor de *t* en la distribución *t student*, con un 95% de confianza y 8 grados de libertad. Este valor es útil para comparar los efectos que tienen mayor impacto. Los efectos cuyo valor de efecto estandarizado sobrepasa el valor de esta línea, son los efectos estadísticamente importantes sobre la variable de respuesta. Para $\%R_{CN^-}$, Figura 4.14.A, la concentración de H_2O_2 (A, 67.8%), concentración de cianuro $[CN^-]$ (B, 18.9%), el efecto A^2 (8.4%) y el efecto AB (4.9%) fueron estadísticamente importantes. Finalmente, los efectos que tienen un efecto positivo sobre $\%R_{CN^-}$ se presentan de color gris, mientras que los que tienen efecto negativo se presentan de color azul. Efecto positivo se refiere a que un aumento en tal efecto determina una mejora en la oxidación de CN^-; en el caso de efecto negativo, tal aumento disminuye el porcentaje de oxidación.

Los efectos estadísticamente representativos sobre $\%R_{DQO}$, Figura 4.14.B, fueron la función lineal y cuadrática de la concentración de H_2O_2 con un porcentaje de impacto de 82 y 13%, respectivamente. No obstante, el cuadrado de esta concentración tiene un efecto negativo sobre la remoción de DQO, mientras que la función lineal de la misma tiene un efecto positivo. Esto indica un comportamiento asintótico de $\%R_{DQO}$ frente a $[H_2O_2]$. El efecto de B^2 no es significativo sobre $\%C_{H2O2}$, Figura 4.14.C y se eliminó este efecto del análisis de regresión (se despreció este término de la ecuación 4.6). De esta manera, el coeficiente de determinación se mantuvo en 85.0% pero el ajustado aumentó a 71%.

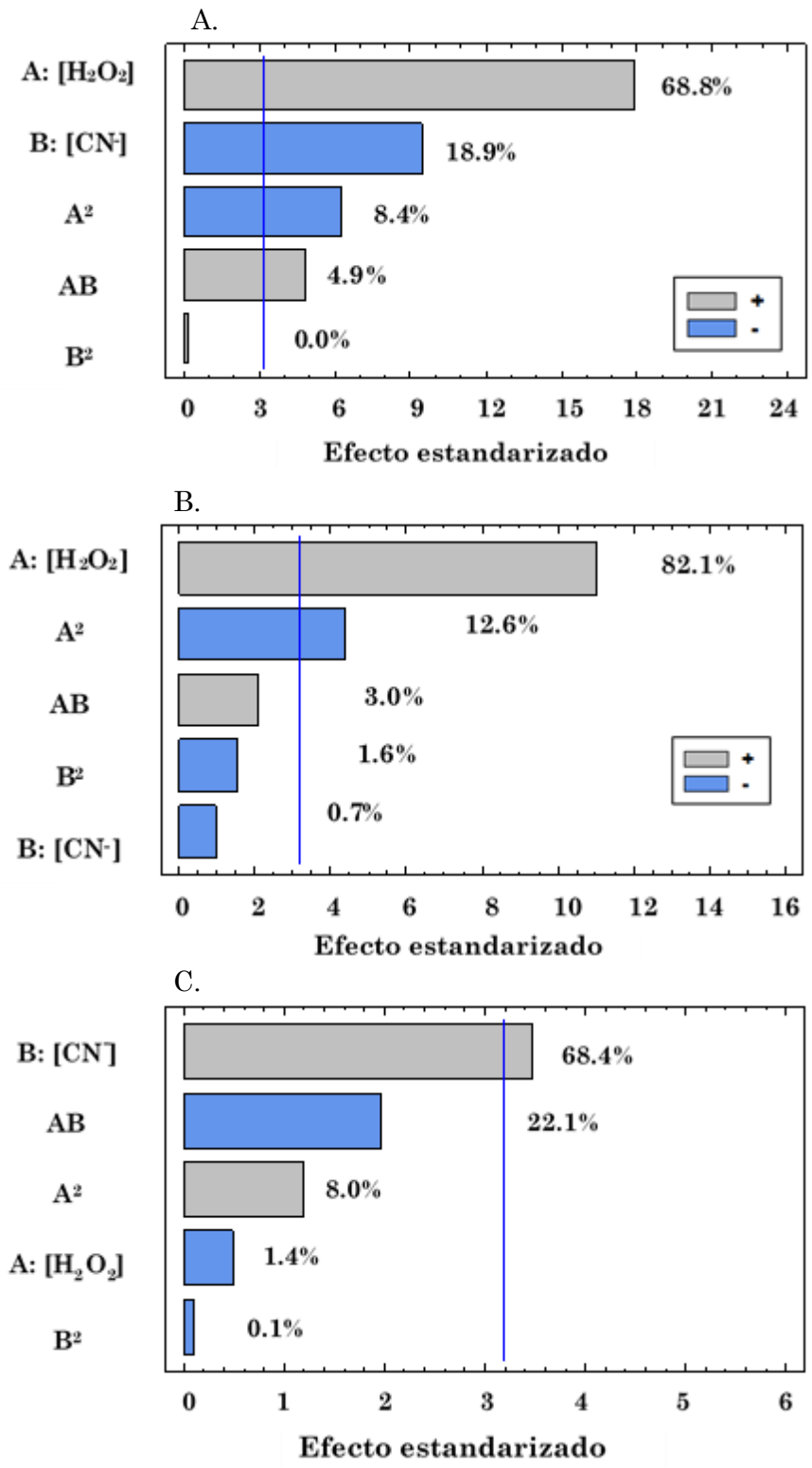

Figura 4.14 Diagrama de Pareto para el proceso de oxidación.
A: $\%R_{CN^-}$. **B:** $\%R_{DQO}$. **C:** $\%C_{H2O2}$.

4.2.1.1 Superficies de respuesta

El efecto de los factores [H_2O_2] y [CN^-] sobre las variables de respuesta se presenta en las superficies de las Figura 4.15 a Figura 4.17. A partir de la Figura 4.15 se observó que los mayores valores de oxidación de cianuro se presentan para concentraciones bajas de cianuro y concentraciones altas de H_2O_2. Cuando la concentración de cianuro está entre aproximadamente 100 y 200 mg/L, existe una concentración óptima de H_2O_2. De otro lado, cuando la concentración de cianuro es mayor a este rango, la oxidación empieza a disminuir de forma suave hasta 96 y 92% para 300 y 500 mg/L de CN^-, respectivamente (según el modelo del diseño experimental, ecuación 2.19).

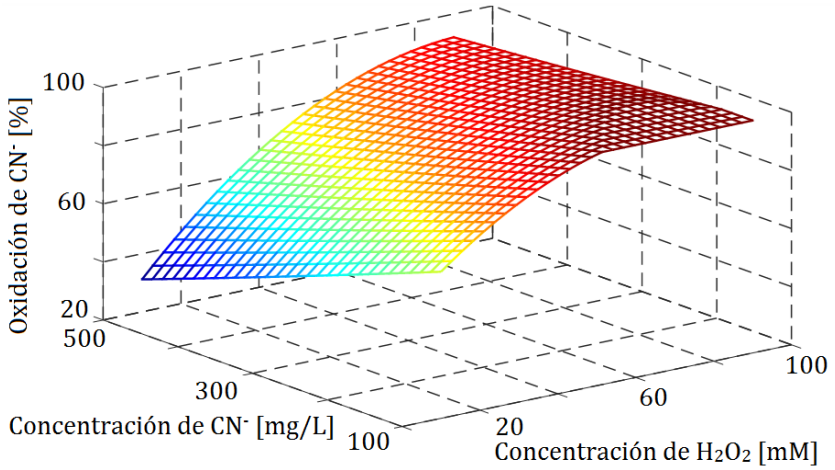

Figura 4.15 Superficie de respuesta de oxidación de cianuro, $\%R_{CN^-}$.

El comportamiento de la oxidación de cianuro por reacción con H_2O_2/UV, se puede entender a partir de la cadena de reacciones posibles que ocurren en el sistema. El primer sistema de reacciones corresponde a la reacción directa de CN^- con H_2O_2, ecuaciones (1.11)-(1.13). Allí, la remoción de cianuro solamente mediante reacción con H_2O_2 es un poco lenta. Adicionalmente, en otros trabajos, en soluciones de 100 mg/L de CN^- y 4.4 mM de H_2O_2 (dosis más efectiva en un rango 0 a 8.8 mM de H_2O_2) se logró oxidar solo cerca del 20% de CN^- en pH = 8 y pH = 11 en 2 horas de reacción (en pH = 8 llegó a ser del 45% en 5 horas de reacción) (Kitis et al., 2005). El otro sistema de reacciones, obedece a la descomposición de H_2O_2 por UV para formar radicales hidroxilo, ecuaciones (1.6), (1.16), (4.7)-(4.9).

$$CNO^- + 3HO^* \rightarrow HCO_3{}^- + \frac{1}{2}N_2(g) + H_2O \tag{4.7}$$

$$CNO^- + 6HO^* \rightarrow HCO_3{}^- + NO_2{}^- + 3H_2O + H^+ \tag{4.8}$$

$$CNO^- + 8HO^* \rightarrow HCO_3{}^- + NO_3{}^- + 3H_2O + H^+ \tag{4.9}$$

Estos dos sistemas son catalizados por cobre; también, los complejos que forma el cobre con el cianuro tienen mayor afinidad a reaccionar directamente con el peróxido de

hidrógeno y también mejora la reacción de descomposición de H_2O_2 en HO* en longitudes de onda mayores a 254 nm (Sarla et al., 2004). Finalmente, el otro sistema reaccionante contempla un mecanismo tipo Fenton en el cual el peróxido de hidrógeno produce radicales reactivos HO* y que puede ocurrir sin presencia de UV, ecuaciones (1.23)-(1.26). Estos sistemas reactivos, a nivel global, favorecieron la oxidación de cianuro a medida que aumentó la concentración de H_2O_2. De manera notoria, se puede observar que este aumento de H_2O_2 favorece, por desplazamiento de las reacciones, la formación de productos dónde este se encuentra como reactivo y de forma indirecta, las que contienen HO* como reactivo.

El aumento de la concentración de cianuro disminuyó su porcentaje de oxidación según Figura 4.15; no obstante, la masa oxidada del mismo aumentó. Este aspecto se debe de tener en cuenta según sea el objetivo del trabajo. En este caso, se analizó el porcentaje de oxidación de cianuro ya que el objetivo fue obtener las condiciones de reacción que permitan una oxidación mayor al 99% de CN^- y cumplir con la norma legal actual para vertimientos ya mencionada anteriormente. La superficie de respuesta de $\%R_{DQO}$ se presenta en la Figura 4.16.

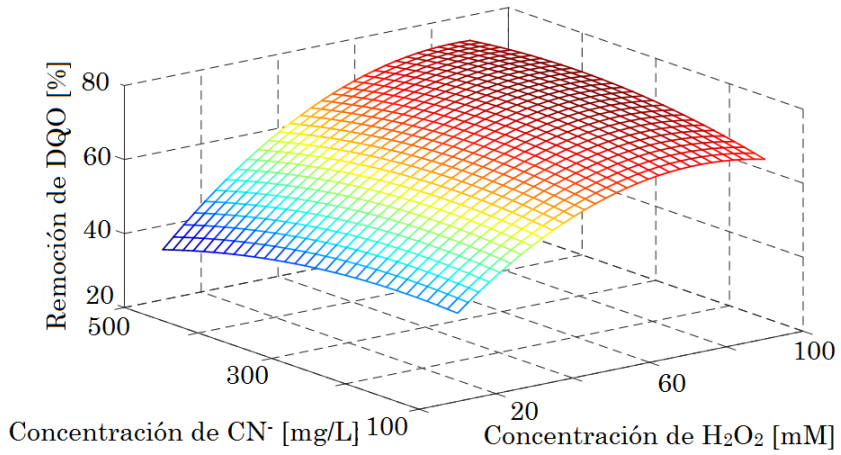

Figura 4.16 Superficie de respuesta de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$.

La remoción de DQO aumenta a medida que lo hace la concentración de H_2O_2. Sin embargo, el comportamiento es de tipo asintótico. Manteniendo la concentración de CN^- constante, $\%R_{DQO}$ permanece casi constante a partir de más o menos 50 mM de H_2O_2. También, cuando la concentración de CN^- es menor a aproximadamente 300 mg/L, $\%R_{DQO}$ alcanza un máximo y luego disminuye cuando la concentración de H_2O_2 sigue en aumento. Esta disminución de eficiencia del proceso para remover DQO se atribuye a la inhibición del proceso foto-catalítico por efecto de exceso de H_2O_2, lo cual provoca un atrapamiento de radicales reactivos, ecuación (4.2) (Wang y Hong, 1998; Wong y Chu, 2003). Al igual que en la oxidación de cianuro, la masa contaminante, medida en DQO (no el porcentaje) que se oxidó mediante el proceso de foto-catálisis homogénea aumentó a medida que también lo hicieron la concentración de H_2O_2 y CN^-. En este caso de

remoción de DQO, al igual que en el de oxidación de cianuro, se optó por analizar su porcentaje de remoción y no la cantidad removida ya que se considera más adecuado para los objetivos de este trabajo. La superficie de respuesta de $\%C_{H2O2}$ se presenta en la Figura 4.17.

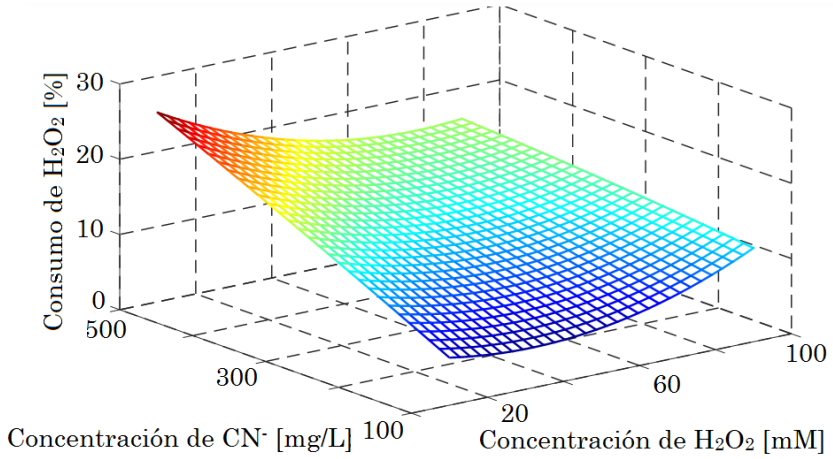

Figura 4.17 Superficie de respuesta de consumo de H_2O_2, $\%C_{H2O2}$.

Para determinada concentración inicial de H_2O_2, su consumo aumenta con el aumento de la concentración de cianuro. Esto sucede de forma más notoria para concentraciones bajas de H_2O_2. Cuando la concentración de cianuro se mantiene constante, el porcentaje de consumo de H_2O_2 no tiene una tendencia clara; sin embargo, la cantidad de H_2O_2 consumida (en unidades de mM y no de %) si aumenta a medida que aumenta la concentración inicial de H_2O_2. Esto se puede verificar de forma rápida a partir de los datos de la Tabla 4.2, multiplicando el porcentaje de consumo por la concentración de H_2O_2.

4.2.1.2 Diagramas de contorno

Según la Figura 4.18.A, el porcentaje de oxidación de cianuro aumenta de derecha a izquierda y de abajo hacia arriba (disminuyendo $[CN^-]$ y aumentando $[H_2O_2]$, respectivamente), el menor valor de oxidación alcanzado fue de 31.2% correspondiente a 500 mg/L de CN^- y 10 mM de H_2O_2 (según el modelo). Entre 40 y 80 $\%R_{CN^-}$, manteniendo constante la concentración de cianuro, la concentración de H_2O_2 requerida para aumentar $\%R_{CN^-}$ es casi que linealmente proporcional con respecto a $\%R_{CN^-}$; es decir, el aumento requerido de la concentración de H_2O_2 es muy similar para aumentar de 40 a 50 o de 50 a 60%, sucesivamente.

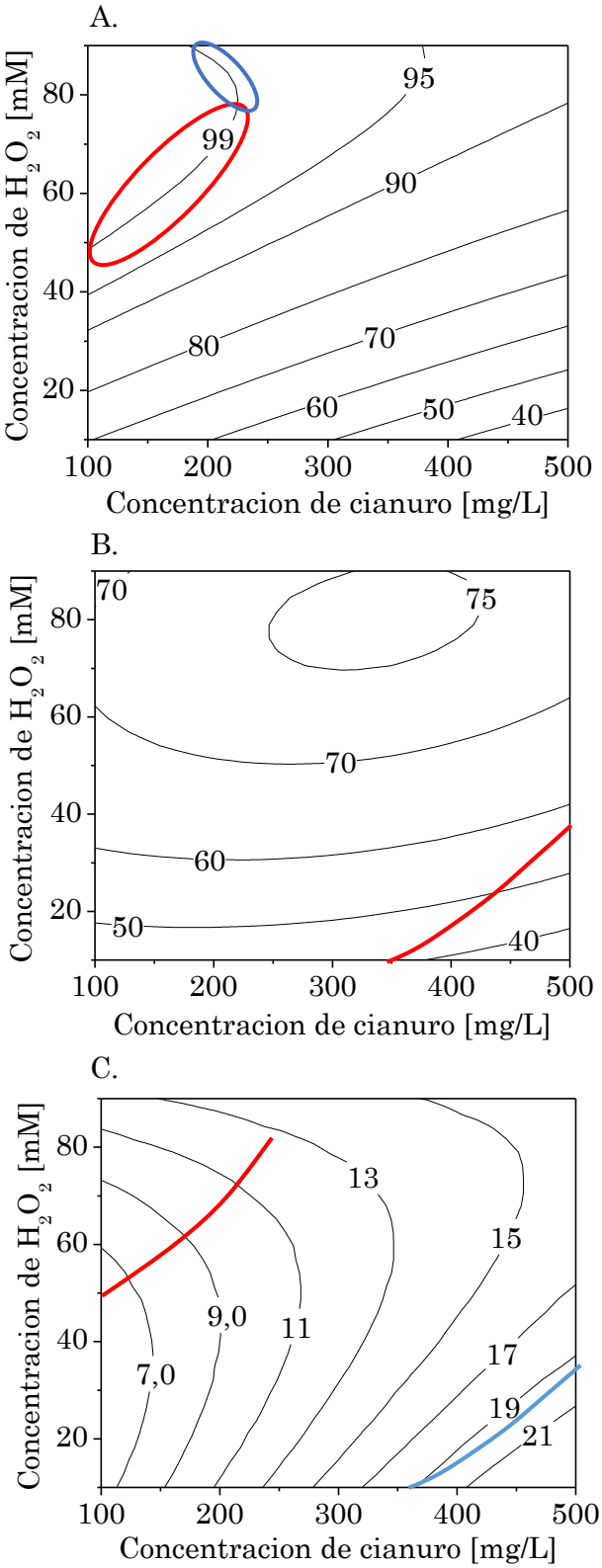

Figura 4.18 Diagramas de contorno. **A:** $\%R_{CN^-}$. **B:** $\%R_{DQO}$. **C:** $\%C_{H_2O_2}$.

Para alcanzar una oxidación de cianuro del 90%, la concentración de H_2O_2 requerida también es linealmente proporcional a la concentración de cianuro; no obstante, para 95% de oxidación, ya no se cumple esta misma linealidad y el valor máximo de concentración de cianuro para el que se puede alcanzar esta oxidación es de aproximadamente 375 mg/L. Así, a medida que aumenta la oxidación de cianuro, esta concentración de cianuro va disminuyendo: por ejemplo, el valor máximo de concentración de cianuro para el que se puede alcanzar 99% de oxidación es de 225 mg/L.

Finalmente, existe una región de concentración de cianuro para la que es posible alcanzar el 99% de su oxidación con una concentración óptima de H_2O_2. Esta región se enmarca en rojo en la Figura 4.18.A. También, existe otra región en la que, con valores mayores de concentración de H_2O_2, se puede alcanzar 99% de oxidación (región enmarcada en azul). Este aumento inefectivo de H_2O_2 para mejorar $\%R_{CN^-}$ se atribuye al fenómeno de atrapamiento de radicales reactivos HO* por H_2O_2 en exceso.

Según la Figura 4.18.B, para una concentración inicial fija de CN^-, el porcentaje de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$, aumenta con el aumento de la concentración de H_2O_2. Sin embargo, solo es posible obtener un máximo de remoción del 75% para un rango determinado de concentración de CN^-. Este rango es de 250 a 425 mg/L de CN^-. Si se tiene en cuenta que el límite permisible de carga contaminante, medida en DQO en aguas residuales de industria minera es 150 mg/L de O_2, el porcentaje de remoción mínimo que se debe alcanzar para las soluciones de cianuro aquí experimentadas es, por ejemplo, de 0, 32, y 56% para las concentraciones de 100, 300, y 500 mg/L de CN^-. La línea roja, trazada en la Figura 4.18.B relaciona tal porcentaje de remoción de DQO para cada concentración inicial de CN^-. Esta línea permite conocer la concentración de H_2O_2 necesaria para alcanzar una DQO final de 150 mg/L de O_2.

Según Figura 4.18.C, el mayor consumo de H_2O_2 se presenta para concentraciones bajas de H_2O_2 y altas de CN^-. Se debe tener en cuenta que el consumo de H_2O_2 en la reacción corresponde principalmente a la suma de tres mecanismos de reacción: la reacción directa con CN^- y sus subproductos, descomposición en HO*, y descomposición en H_2O y O_2. Esto sin tener en cuenta el sistema de reacciones similares a las del proceso fenton ya que, en ese caso, por ser reacciones de equilibrio, no se tiene certeza sobre la producción o consumo neto de H_2O_2. A partir de la Figura 4.18.A, la curva de contorno que relaciona la concentración de H_2O_2 y CN^- que producen una oxidación de cianuro del 99%, se trazó en rojo en la Figura 4.18.C. De igual forma, a partir de la Figura 4.18.B, la curva que relaciona la concentración de H_2O_2 y CN^- que permiten alcanzar la DQO de la normal actual (150 mg/L de O_2), se trazó en azul en la Figura 4.18.C. Con esto, la curva de color rojo indica que el consumo de H_2O_2 está entre aproximadamente 7 y 12% cuando la oxidación de cianuro es del 99% y es de alrededor del 19% para la remoción de DQO.

4.7.2 Fotocatálisis homogénea con [Cu^{+2}] variable

A partir de los resultados del diseño experimental de la sección 4.7.1 ([Cu^{+2}] = 1 mg/L) nace el interés en este nuevo estudio que involucra aumentar del rango de concentraciones de Cu^{+2}, conservando el objetivo de alcanzar un 99% de oxidación de cianuro y, adicionalmente, la reducción de la concentración de H_2O_2 requerida. De esta manera, los resultados obtenidos deberán considerar la remoción del exceso de este metal. Aun así, a diferencia de otros trabajos (v.g., Barakat et al., 2004), las concentraciones de Cu^{+2} que se experimentaron se consideran "pequeñas" ya que están muy cerca a la concentración límite permisible. Las condiciones de cada experimento (15 experimentos con replica) junto con los resultados promedio obtenidos se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados experimentales. Fotocatálisis homogénea, [Cu^{+2}] variable.

Corrida	mM H_2O_2	mg/L CN^-	mg/L Cu^{+2}	$\%R_{CN^-}$	$\%R_{DQO}$	$\%C_{H_2O_2}$
1	50	100	1	99.51	64.67	7.60
2	50	100	12	99.51	53.43	55.96
3	10	100	6.5	87.84	41.10	13.99
4	90	100	6.5	99.51	56.16	33.92
5	10	300	1	47.43	39.64	14.39
6	90	300	1	99.40	73.91	18.91
7	10	300	12	72.78	32.64	21.99
8	90	300	12	99.51	81.91	39.92
9	50	300	6.5	95.68	73.80	25.08
10	50	300	6.5	94.85	72.54	26.09
11	50	300	6.5	96.52	75.13	25.08
12	50	500	1	75.48	63.10	18.49
13	50	500	12	82.46	74.92	43.30
14	10	500	6.5	73.95	38.41	24.31
15	90	500	6.5	94.32	71.91	35.56

Nótese que para una concentración inicial de 100 mg/L de CN^-, se alcanzó una oxidación mayor al 99% cuando la concentración de H_2O_2 fue igual o mayor que 50 mM, independiente de la concentración de Cu^{+2}. Para 300 mg/L, se alcanzó 99% de oxidación solo cuando la concentración de H_2O_2 fue 90 mM. Cuando la concentración de CN^- aumentó a 500 mg/L de CN^-, no se pudo alcanzar el 99% de su oxidación.

Es importante recalcar que se verificó que la concentración de $CuSO_4$ no afectó la DQO inicial de las muestras. Así las cosas, la DQO inicial permaneció en 101, 221, y 343 mg/L de O_2 para 100, 300, y 500 mg/L de CN^-, respectivamente. La remoción de DQO estuvo entre el 33 y el 82%. Más específicamente, para los experimentos en los que se oxidó completamente el cianuro, esta remoción estuvo entre 53 y 82%. El consumo de H_2O_2 fue, en general, mayor que en el caso en el que la concentración de Cu^{+2} se mantuvo en 1 mg/L.

Las ecuaciones de ajuste de las variables de respuesta $\%R_{CN^-}$, $\%R_{DQO}$ y $\%C_{H_2O_2}$ se obtuvieron mediante el análisis de regresión. Los coeficientes respectivos de cada término en la ecuación (2.19) se presentan en las ecuaciones (4.10)-(4.12). La cuantificación de cada efecto, o cada término en estas ecuaciones, se obtuvo del análisis de varianza ANOVA, presentado en las Tabla 4.7-Tabla 4.9.

$$\%R_{CN^-} = 62.174 + 0.9584 \cdot A - 0.0816 \cdot B + 5.041 \cdot C - 5{,}07 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 - 2.72 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B - 2.87 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot C + 3.35 \cdot 10^{-5} \cdot B^2 + 1.59 \cdot 10^{-3} \cdot B \cdot C - 0.257 \cdot C^2 \quad (4.10)$$

$$\%R_{DQO} = 28.514 + 1.0334 \cdot A + 0.0697 \cdot B - 1.386 \cdot C - 9.041 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 + 5.758 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B + 1.704 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot C - 1.866 \cdot 10^{-4} \cdot B^2 + 5.245 \cdot 10^{-3} \cdot B \cdot C - 0.0771 \cdot C^2 \quad (4.11)$$

$$\%C_{H_2O_2} = -2.0165 + 0.3376 \cdot A - 0.0133 \cdot B + 2.559 \cdot C - 1.877 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 - 2.714 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B + 0.0152 \cdot A \cdot C + 1.133 \cdot 10^{-4} \cdot B^2 - 5.351 \cdot 10^{-3} \cdot B \cdot C + 0.0460 \cdot C^2 \quad (4.12)$$

Tabla 4.7 Análisis de varianza para $\%R_{CN^-}$. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ variable.

Efecto	Suma de cuadrados	G. Libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor *p*
A: $[H_2O_2]$	1533.25	1	1533.25	20.35	0.0063
B: $[CN^-]$	452.28	1	452.28	6	0.0579
C: [Cu]	131.51	1	131.51	1.75	0.244
A^2	243.41	1	243.41	3.23	0.132
AB	18.92	1	18.92	0.25	0.638
AC	159.23	1	159.23	2.11	0.206
B^2	6.64	1	6.64	0.09	0.779
BC	12.18	1	12.18	0.16	0.704
C^2	223.74	1	223.74	2.97	0.145
Error total	376.71	5	75.342		
Total (corr.)	3140.8	14			

r^2 = 0.88; r^2 ajustado = 0.77

Tabla 4.8 Análisis de varianza para $\%R_{DQO}$. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ variable.

Efecto	Suma de cuadrados	G. Libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor *p*
A: $[H_2O_2]$	2181.07	1	2181.07	67.26	0.0004
B: $[CN^-]$	135.91	1	135.91	4.19	0.096
C: [Cu]	0.313	1	0.313	0.01	0.926
A^2	772.61	1	772.61	23.82	0.0045
AB	84.86	1	84.86	2.62	0.167
AC	56.20	1	56.20	1.73	0.245
B^2	205.66	1	205.66	6.34	0.053
BC	133.13	1	133.13	4.11	0.099
C^2	20.10	1	20.10	0.62	0.467
Error total	162.15	5	32.43		
Total (corr.)	3678.21	14			

r^2 = 0.96; r^2 ajustado = 0.88

Tabla 4.9 Análisis de varianza para $\%C_{H_2O_2}$. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ variable.

Efecto	Suma de cuadrados	G. Libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor *p*
A: $[H_2O_2]$	359.70	1	359.70	6.38	0.053
B: $[CN^-]$	12.95	1	12.95	0.23	0.652
C: [Cu]	1294.82	1	1294.82	22.96	0.0049
A^2	33.29	1	33.29	0.59	0.477
AB	18.85	1	18.85	0.33	0.588
AC	44.99	1	44.99	0.80	0.413
B^2	75.85	1	75.85	1.35	0.299
BC	138.60	1	138.60	2.46	0.178
C^2	7.14	1	7.14	0.13	0.736
Error total	281.94	5	56.39		
Total (corr.)	2275.58	14			

$r^2 = 0.86$; r^2 ajustado = 0.65

Según la Tabla 4.7, el efecto que tiene el mayor impacto sobre la oxidación de cianuro es la concentración de H_2O_2. La concentración de CN^- estuvo muy cerca del valor de referencia del valor P para ser estadísticamente significativa. De otro lado, a partir de la Tabla 4.8, los efectos con mayor impacto sobre $\%R_{DQO}$ son la función lineal y cuadrática de la concentración de H_2O_2. Tanto la concentración de CN^- y Cu^{+2}, como sus efectos combinados no son estadísticamente significativos. Esto se debe a que la remoción de DQO depende no solo de la concentración de CN^-, sino también de los sub-productos de reacción. Esto puede indicar que el Cu^{+2} cataliza primordialmente la oxidación de CN^- más que sus sub-productos de oxidación. Estos resultados son similares a los obtenidos en el diseño experimental anterior, sección 4.7.1, dónde también fueron significativos estos efectos para cada variable de respuesta.

El efecto estadísticamente significativo sobre $\%C_{H_2O_2}$ fue la concentración de Cu^{+2}, Tabla 4.9. También, por el alto valor de P para el efecto C^2, el comportamiento de $\%C_{H_2O_2}$ frente a la concentración de Cu^{+2} es prácticamente lineal (el efecto de C es significativo, mientras que, el de C^2 no). La concentración de H_2O_2, por su valor de P muy cercano a 0.05, influye en menor grado el consumo de H_2O_2. Para identificar y cuantificar el impacto de los factores sobre la oxidación de cianuro, se usó el análisis de Pareto, presentado en la Figura 4.19. La línea vertical, ubicada sobre aproximadamente 3 en el eje horizontal, corresponde al valor de *t* en la distribución *t student*, con un 95% de confianza y 14 grados de libertad.

El efecto con mayor significancia estadística sobre $\%R_{CN^-}$ fue la concentración de H_2O_2. El porcentaje de oxidación de cianuro es proporcional a esta concentración (según indica el signo +). Los efectos B, AA, CC, AC y C no influyeron fuertemente sobre la oxidación de cianuro, pero por su porcentaje de impacto se deben de tener en cuenta en la ecuación (4.10). Los efectos AB, BC y BB tuvieron un impacto muy pequeño (<1%) y por esto se excluyeron de la ecuación (4.10). De esta forma, el coeficiente de determinación r^2 permaneció en 87% y el mismo coeficiente ajustado aumentó a 77%. Estos datos de correlación son mejores que los anteriores. La exclusión de términos no significativos

sobre la variable de respuesta en la ecuación de ajuste ha sido también realizada por otros autores (Ponte et al., 2016; Rodrigues et al., 2009).

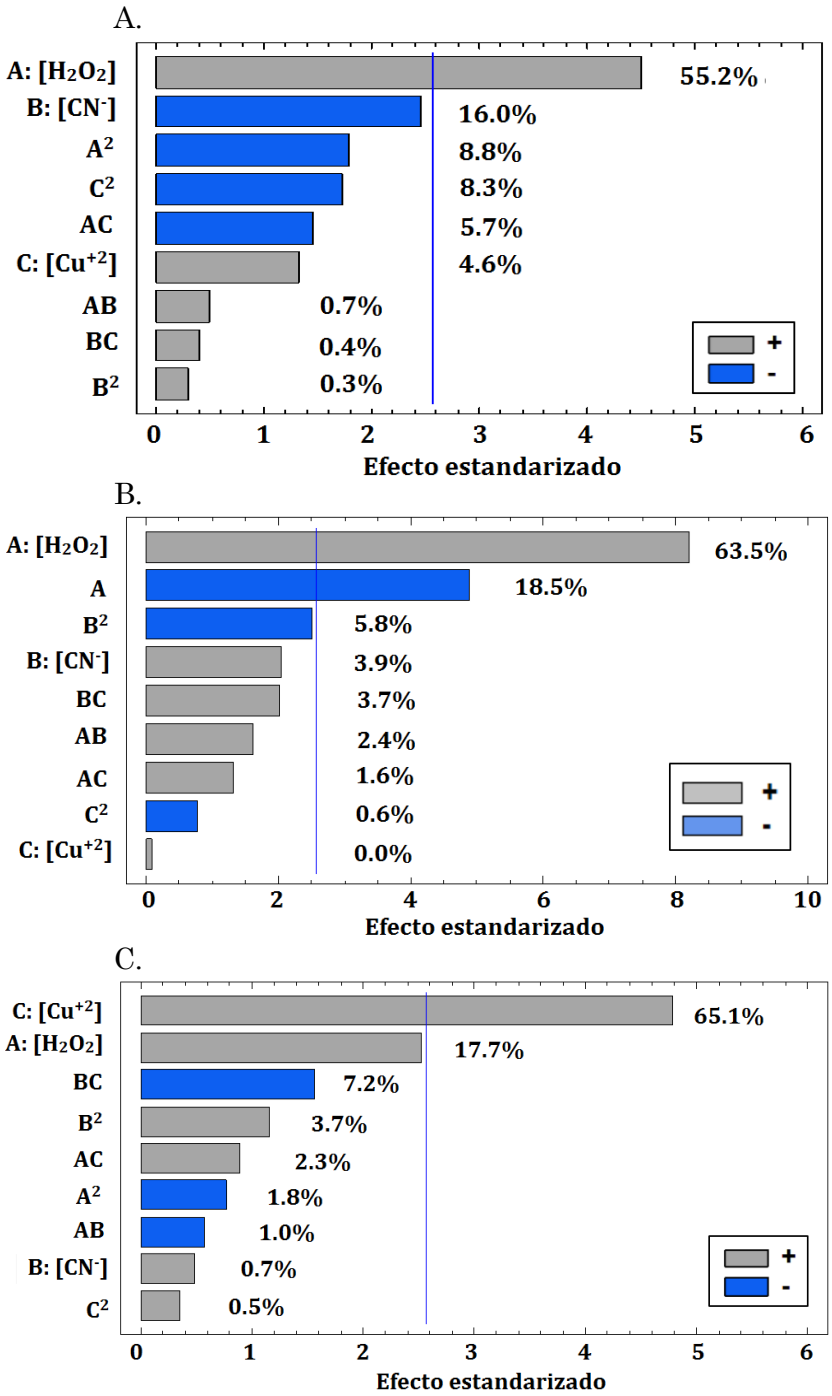

Figura 4.19 Diagrama de Pareto para oxidación de cianuro mediante fotocatálisis homogénea. Concentración de Cu^{+2} variable. A: Oxidación de cianuro, $\%R_{CN^-}$; B: Remoción de DQO, $\%R_{DQO}$; C: Consumo de H_2O_2, $\%C_{H2O2}$.

El error de los datos ajustados fue de 3.9±4.7%. La desviación estándar de los residuos es mayor que el promedio por la existencia de algunos valores extremos, su distribución es sesgada, (Canavos, 1984). Una comparación de los valores de remoción observados y los que arroja el modelo se presenta en la Figura 4.20.A. Según este gráfico de paridad, los datos calculados representan bien la tendencia de los datos experimentales, finalmente, este modelo se considera útil y aceptable para representar el comportamiento de $\%R_{CN^-}$ en función de las variables independientes analizadas. Otros trabajos con modelo y coeficientes de determinación similares han resultado ser razonablemente buenos para el ajuste de datos experimentales de oxidación de compuestos orgánicos por procesos avanzados de oxidación.

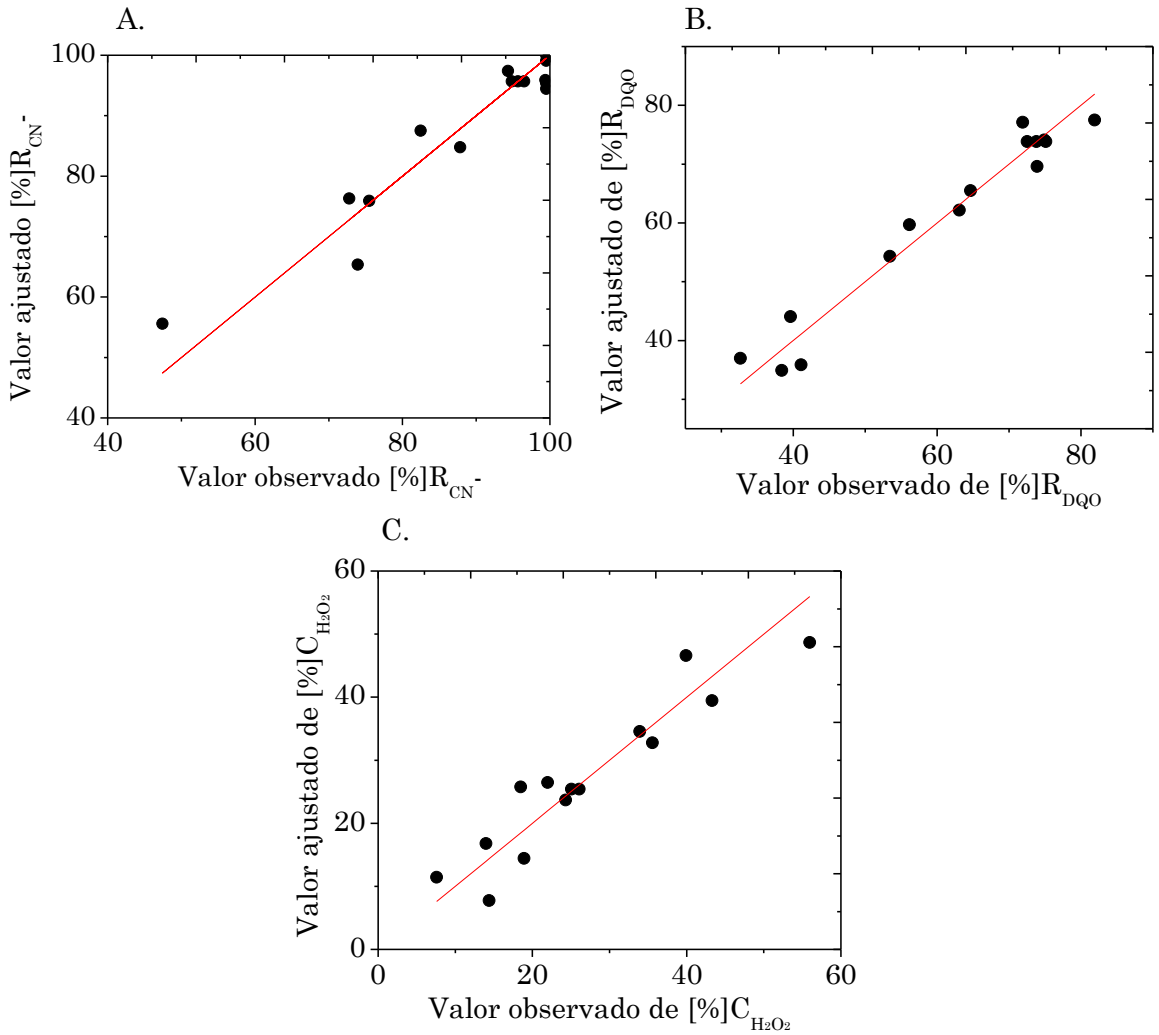

Figura 4.20 Comparación de los resultados experimentales y ajustados por los modelos. A: $\%R_{CN^-}$, B: $\%R_{DQO}$, C: $\%C_{H2O2}$.

El efecto con mayor impacto sobre $\%R_{DQO}$ fue la función lineal de la concentración de H_2O_2 (63%) seguido de su función cuadrática (18%). La función lineal afecta positivamente $\%R_{DQO}$ mientras que la función cuadrática lo hace negativamente. Esto

indica que $\%R_{DQO}$ aumenta proporcionalmente con la concentración de H_2O_2, pero su velocidad de aumento disminuye progresivamente con el aumento de la concentración de H_2O_2, es decir, tiende a asintotizarse. Este resultado fue muy semejante al obtenido en el diseño experimental de concentración de Cu^{+2} igual a 1 mg/L. De otro lado, la sumatoria del porcentaje de impactos que contienen a la concentración de Cu^{+2}, C en el diagrama, tiene un valor de ~5%, porcentaje muy pequeño y cercano al error del modelo, esto indica que el efecto de la concentración de Cu, es mínimo sobre $\%R_{DQO}$. Esta misma sumatoria correspondiente a los efectos que incluyen B, concentración de CN^-, es de 16%. Por lo que su impacto si es apreciable sobre $\%R_{DQO}$.

La variación de $\%R_{DQO}$ estuvo representada en un 96% por el modelo de ajuste utilizado, según el valor de r^2 (88% corregido por grados de libertad). El error de los datos ajustados fue de 2.7±5.0%. El estadístico de Durbin-Watson, 2.8, indicó que no hay auto-correlación de los residuos con respecto a ninguna de las variables de análisis. Por último, la comparación de los resultados de $\%R_{DQO}$ experimentales y los ajustados por el modelo se presenta en la Figura 4.20.B. A partir de esta Figura, el modelo representa los datos experimentales con buena exactitud y precisión. Con base en este análisis, el modelo se considera como un buen ajuste de los resultados de $\%R_{DQO}$.

Tanto la concentración de Cu^{+2}, como la de H_2O_2, aumentan el consumo de H_2O_2 (por el signo positivo en la Figura 4.19.C). El impacto de C^2 es solo 0.45%, muy pequeño con respecto al de C (65%); esto confirma el comportamiento lineal de $\%C_{H2O2}$ frente a la concentración de Cu. A partir de ello, la concentración de Cu, además de catalizar la oxidación de cianuro, es posible que catalice también, la descomposición de H_2O_2 en H_2O y O_2. El modelo de ajuste utilizado representó en un 88% la variación de $\%C_{H2O2}$ con respecto a las tres variables de análisis, según el valor del coeficiente de determinación r^2 (r^2 ajustado = 65%). Frente al bajo valor del coeficiente de determinación ajustado de los datos experimentales y ajustados por el modelo, se optó por reducir el número de términos en la ecuación (4.12). Los términos que tuvieron un porcentaje de impacto menor a 1% (B y C^2), incluido el término AB (1.02%) se eliminaron del modelo de ajuste. De esta forma, el coeficiente de determinación r^2 disminuyó solo a 86% pero, el coeficiente de determinación r^2 ajustado aumentó a 75%, que es un valor mucho más aceptable. Según los resultados de la Figura 4.20.C, el modelo usado predice la tendencia de $\%C_{H2O2}$ con resultados muy cercanos a los experimentales. Finalmente, este modelo se considera útil y aceptable para representar el comportamiento de $\%C_{H2O2}$.

4.2.2.1 Superficies de respuesta

Las superficies de respuesta de $\%R_{CN^-}$ generadas al variar las concentraciones de H_2O_2, CN^- y Cu^{+2} se presentan en la Figura 4.21. Se observa que la concentración de H_2O_2 afecta positivamente la oxidación de cianuro, Figura 4.21.A. Para concentraciones relativamente bajas de cianuro, existe una concentración de H_2O_2 para la cual la oxidación de cianuro llega a ser prácticamente 100%; concentraciones de H_2O_2 mayores, resultan improductivas ya que el porcentaje de oxidación de cianuro permanece

constante. Altas concentraciones de cianuro disminuyen su fracción oxidada; sin embargo, para altas concentraciones de H_2O_2, se obtienen altos valores de oxidación (>90%). Para el límite de concentración analizado, 500 mg/L de CN^-, se puede alcanzar 97.4% de su oxidación ([Cu] = 6.5 mg/L), según el modelo.

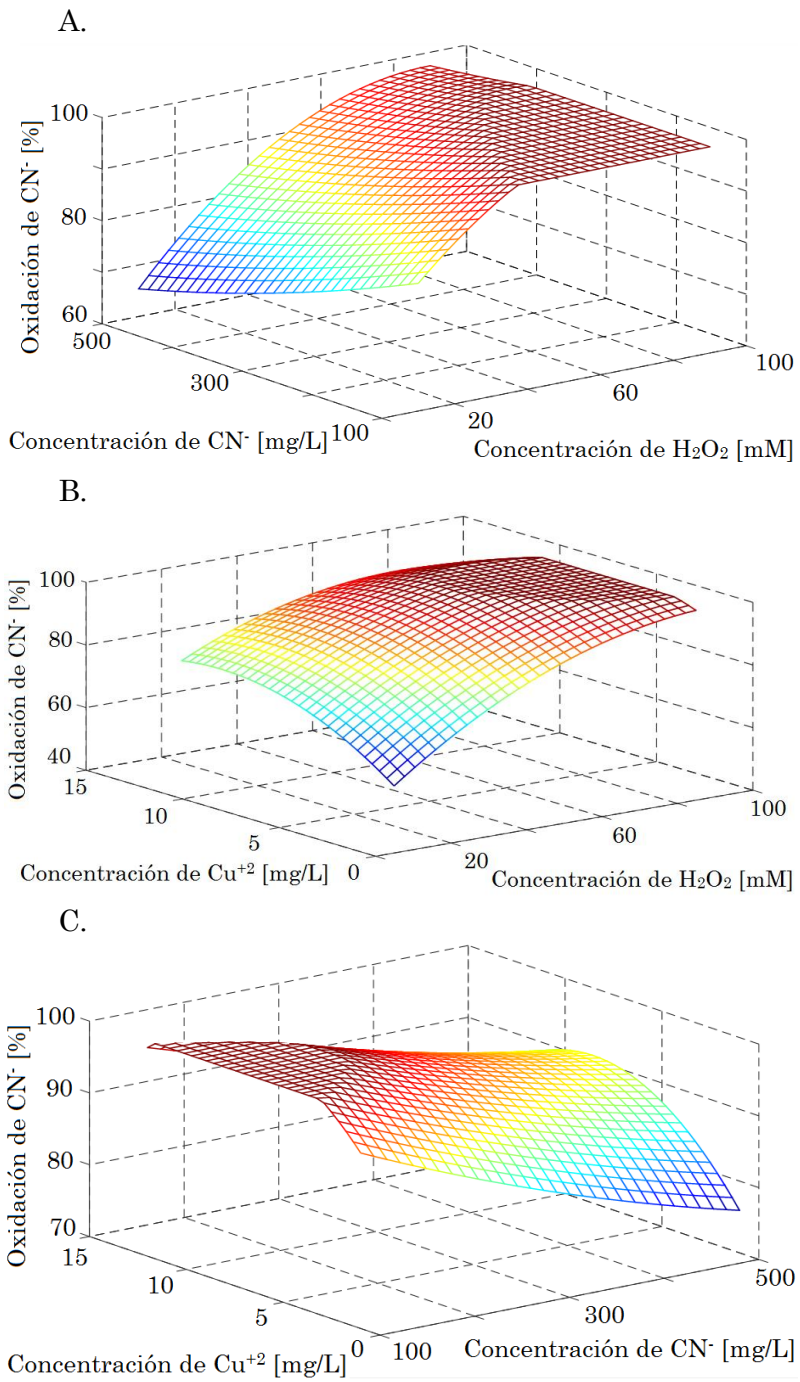

Figura 4.21 Variación de $\%R_{CN^-}$ en función de: **A:** [H_2O_2] y [CN^-] ([Cu] = 6.5 mg/L). **B:** [Cu] y [H_2O_2] ([CN^-] = 250 mg/L). **C:** [Cu] y [CN^-] ([H_2O_2] = 50 Mm)

La variación de $\%R_{CN^-}$ en función de la concentración de H_2O_2 y Cu^{+2} se presenta en la Figura 4.21.B. Para todos los valores de concentración de Cu, el aumento de la concentración de H_2O_2 siempre favorece la oxidación de cianuro. Adicionalmente, la concentración de Cu^{+2} más apropiada para la oxidación de cianuro está en los valores intermedios del rango analizado. Concentraciones altas o bajas de Cu^{+2} disminuyen esta oxidación. Esto se debe a que concentraciones bajas pueden resultar insuficientes para catalizar la oxidación de cianuro. Concentraciones altas, por su parte, pueden resultar nocivas ya que los iones Cu^{+1} producidos en las reacciones (1.23), (1.25) pueden atrapar radicales HO* para formar Cu^{+2}, ecuación (4.13) (Butler y Davis, 1993).

$$Cu^{+1} + HO^{*} \rightarrow Cu^{+2} + OH^{-} \tag{4.13}$$

La variación de $\%R_{CN^-}$ en función de la concentración de Cu^{+2} y CN^- ($[H_2O_2]$ = 50 mM) se presenta en la Figura 4.21.C. La concentración de CN^- afecta negativamente su porcentaje de oxidación. La disminución de $\%R_{CN^-}$ es casi que función lineal con respecto a la concentración de cianuro, como lo sugirió el análisis de Pareto, dónde el término B tiene impacto importante sobre $\%R_{CN^-}$, 16%, y el término B^2, término que incluye la concentración de CN^- al cuadrado, es casi despreciable, 0.25%. La concentración de Cu, al igual que en el caso inmediatamente anterior, presenta valores óptimos para la oxidación de cianuro. Sin embargo, para concentraciones bajas de cianuro, la concentración de Cu^{+2} requerida para alcanzar 99% de oxidación puede ser incluso menor a la concentración óptima para concentraciones altas de cianuro (notar que la superficie se vuelve plana para un rango amplio de concentraciones de Cu). Las regiones planas en la Figura 4.21 se consideran no óptimas para la oxidación de cianuro ya que corresponden a concentraciones de reactivos en exceso, que se consideran innecesarias.

La variación de $\%R_{DQO}$ en función de la concentración de CN^- y H_2O_2 se presenta en la Figura 4.22.A. La remoción de DQO, $\%R_{DQO}$, posee un valor óptimo de concentración de H_2O_2 para cada concentración de CN^-. Valores menores a este óptimo resultan insuficientes para remover DQO (oxidar tanto el cianuro como los sub-productos de la reacción). Valores mayores producen una disminución en la eficiencia del proceso. Esto se puede atribuir al fenómeno de atrapamiento de radicales reactivos HO* por efecto de H_2O_2 en exceso. Este fenómeno ha sido reportado por otros autores en la oxidación de cianuro mediante fotocatálisis con H_2O_2 (Monteagudo et al., 2004) y en la oxidación de Alacloro y 2-Clorobifenilo mediante fotocatálisis con TiO_2 y H_2O_2, respectivamente (Wang y Hong, 1998; Wong y Chu, 2003). Otros autores mencionan que el exceso de H_2O_2 puede generar exceso de radicales HO* que se destruyen por acoplamiento entre ellos mismos (El-Sheik et al., 2010).

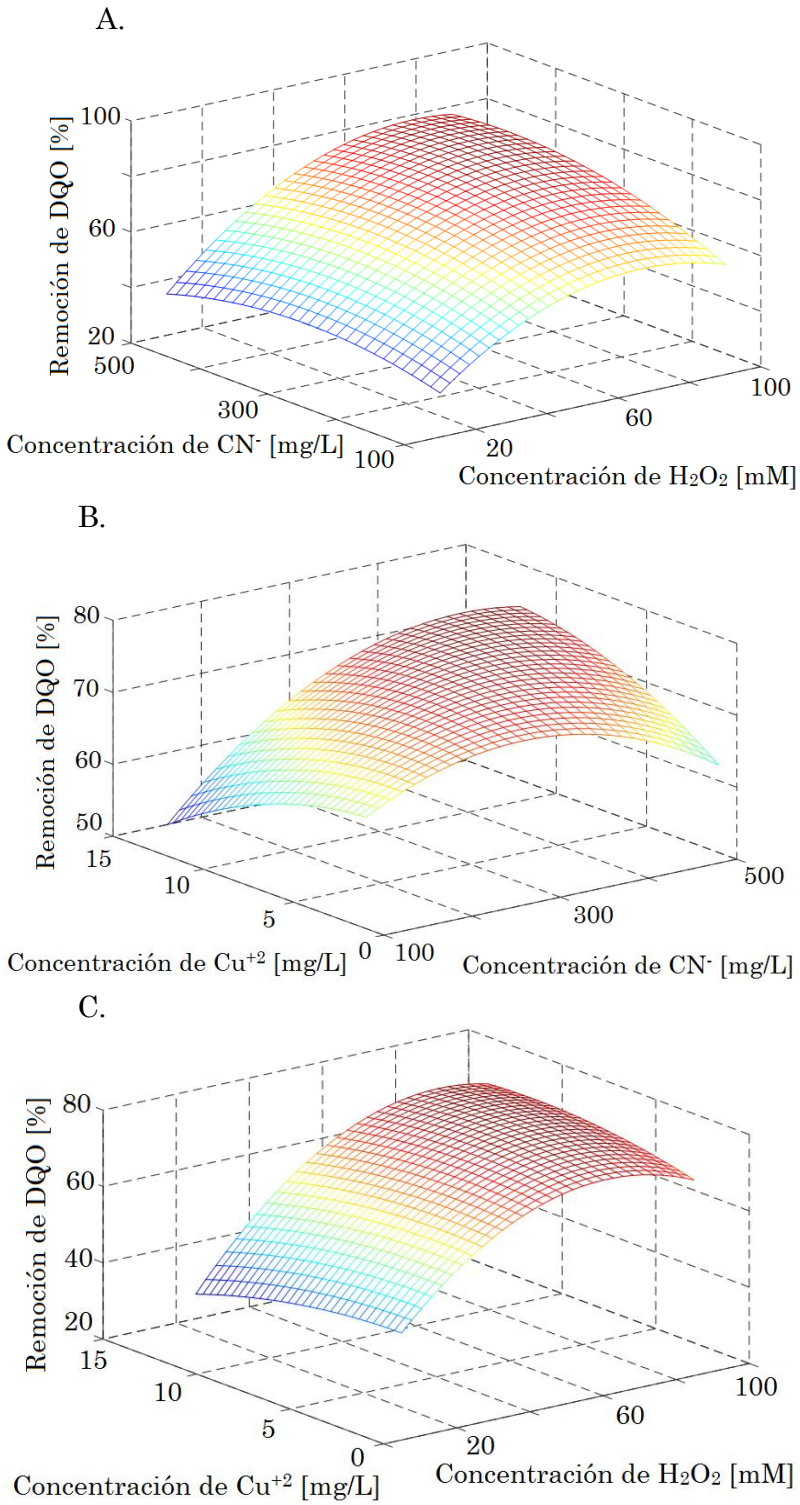

Figura 4.22 Variación de $\%R_{DQO}$ en función de: **A:** $[H_2O_2]$ y $[CN^-]$ ([Cu] = 6.5 mg/L). **B:** [Cu] y $[CN^-]$ ($[H_2O_2]$ = 50 mM). **C:** [Cu] y $[H_2O_2]$ ($[CN^-]$ = 250 mg/L).

La variación de $\%R_{DQO}$ en función de la concentración de CN^- y Cu^{+2} se presenta en la Figura 4.22.B. Para bajas concentraciones de CN^- y Cu^{+2} se favorece el porcentaje de remoción de DQO; sin embargo, para altas concentraciones de CN^- la concentración de Cu^{+2} debe ser alta para obtener altos valores de remoción de DQO. Para concentraciones intermedias de CN^-, el efecto de la concentración de Cu^{+2} es prácticamente nulo. Esto se puede deber a que en concentraciones bajas de CN^-, ocurre el fenómeno de atrapamiento de radicales HO* por efecto de altas concentraciones de Cu, mientras que para concentraciones altas de CN^-, este fenómeno nunca ocurre y la remoción de DQO aumenta siempre con el aumento de la concentración de Cu^{+2} (dentro del rango de concentración analizado).

Finalmente, la variación de $\%R_{DQO}$ con la concentración de Cu^{+2} y H_2O_2 se presenta en la Figura 4.22.C. La concentración de Cu, en este caso, no tiene un efecto notorio sobre $\%R_{DQO}$. La concentración de H_2O_2 presenta un óptimo para cada concentración de Cu. Los valores de Cu, H_2O_2, y CN^- que producen el mayor valor de remoción de DQO (85%) son 12 mg/L de Cu, 83.9 mM de H_2O_2 y 485 mg/L de CN^-, respectivamente. Sin embargo, se debe tener en cuenta que esta condición representa el óptimo para el porcentaje y no para la cantidad de DQO removida. Por lo tanto, tal óptimo no coincide con el experimento que menor DQO residual presenta.

La superficie de respuesta de $\%C_{H2O2}$ generada al variar las concentraciones de Cu^{+2} y H_2O_2 se presenta en la Figura 4.22.A. El consumo de H_2O_2 es casi lineal con respecto a estas dos concentraciones. Esto concuerda con los resultados del análisis de Pareto, dónde los dos efectos más importantes: la función lineal de las concentraciones de Cu^{+2} y H_2O_2, representan el 83% de $\%C_{H2O2}$ mientras que sus funciones cuadráticas, tan solo el 2%. La variación de $\%C_{H2O2}$ con respecto a la concentración de CN^- y H_2O_2 se presenta en la Figura 4.22.B. Altas concentraciones de CN^- y H_2O_2 promueven mayores valores del porcentaje de consumo de H_2O_2 en la reacción. Bajas concentraciones de CN^-, por el contrario, producen porcentajes pequeños. Según el modelo, existe una concentración de CN^- para la que $\%C_{H2O2}$ es siempre mínima.

La variación de $\%C_{H2O2}$ con la concentración de Cu^{+2} y CN^- se presenta en la Figura 4.23.C. $\%C_{H2O2}$ varía en menor grado al variar la concentración de CN^- (entre 15 y 30%) comparado a cuando se varía la concentración de Cu^{+2} (entre 7 y 40%), esto concuerda con el análisis de Pareto dónde la concentración de CN^- tiene menor impacto sobre $\%C_{H2O2}$ a diferencia de la concentración de Cu, que tiene un impacto mayor. Altas concentraciones de Cu^{+2} producen los mayores valores de $\%C_{H2O2}$ sin importar la concentración de CN^-. Sin embargo, cuando la concentración de cianuro es alta, la concentración de Cu^{+2} afecta en menor grado el consumo de H_2O_2; a medida que disminuye tal concentración de cianuro, el efecto de Cu^{+2} es más notorio.

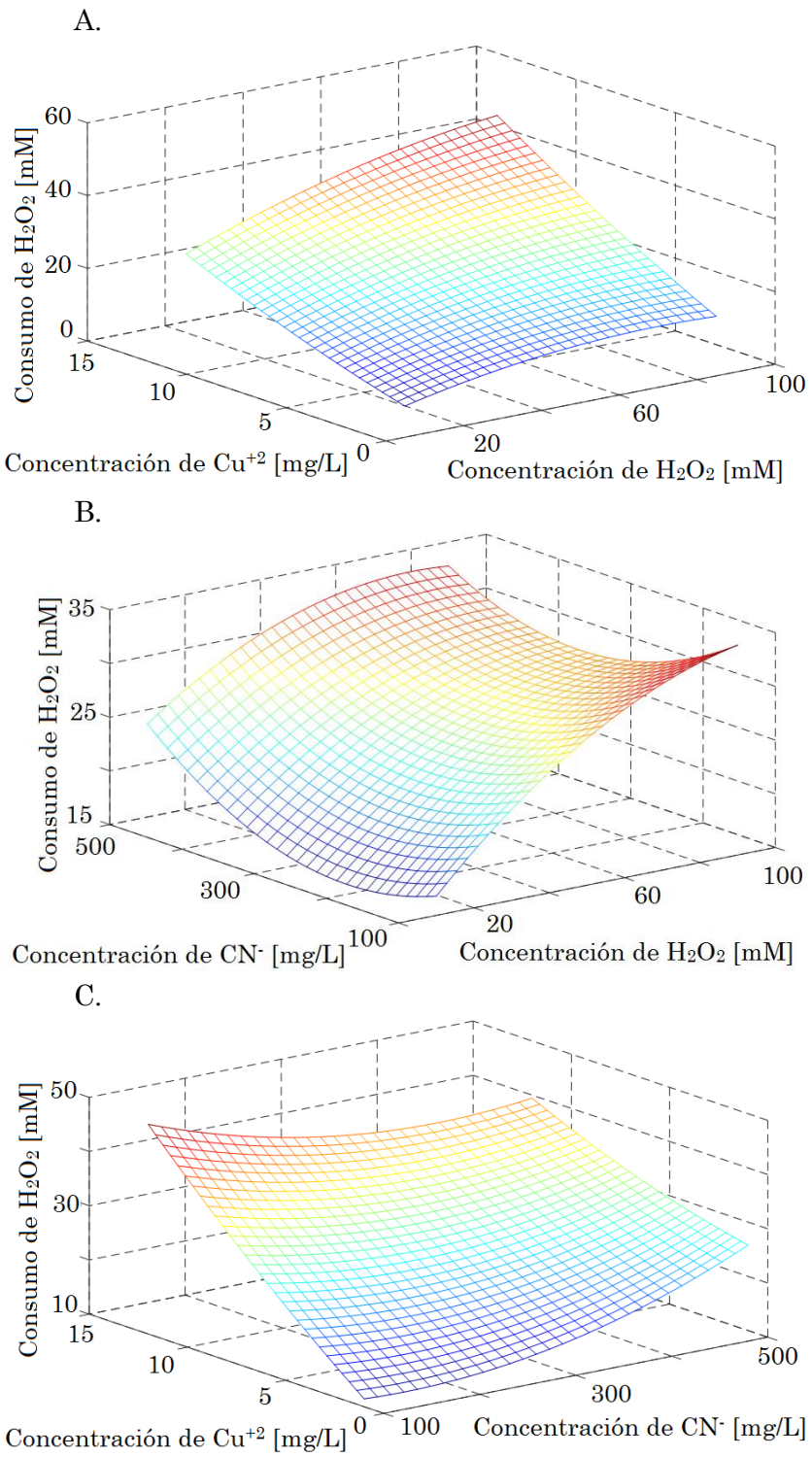

Figura 4.23 Variación de $\%C_{H2O2}$ en función de: **A:** [Cu] y [H_2O_2] ([CN^-] = 250 mg/L). **B:** [H_2O_2] y [CN^-] ([Cu] = 6.5 mg/L). **C:** [Cu] y [CN^-] ([H_2O_2] = 50 mM).

4.2.2.2 Diagramas de contorno

La concentración de Cu^{+2} que maximiza la oxidación de cianuro depende de la concentración de H_2O_2 y CN^-. Esta concentración, que se puede denominar como "óptima", varía entre 6.5 y 10.5 mg/L. Para 100, 300 y 500 mg/L de CN^-, las concentraciones de Cu^{+2} óptimas se presentan en la Figura 4.24, unidas mediante líneas continuas que corresponden al *loci* de los máximos. La concentración de H_2O_2 requerida para la oxidación de CN^- aumenta con el aumento de la concentración de CN^-. La mínima concentración de H_2O_2 requerida para oxidar 100 mg/L de CN^- es 35 mM aplicando 8.1 mg/L de Cu^{+2} (Figura 4.24.A). Para 300 mg/L de CN^-, la concentración de H_2O_2 asciende a 65 mM y la de Cu^{+2} disminuye a 7.1 mg/L (Figura 4.24.B). Para 500 mg/L de CN^-, no se alcanzó el 99% de oxidación de CN^- (Figura 4.24.C).

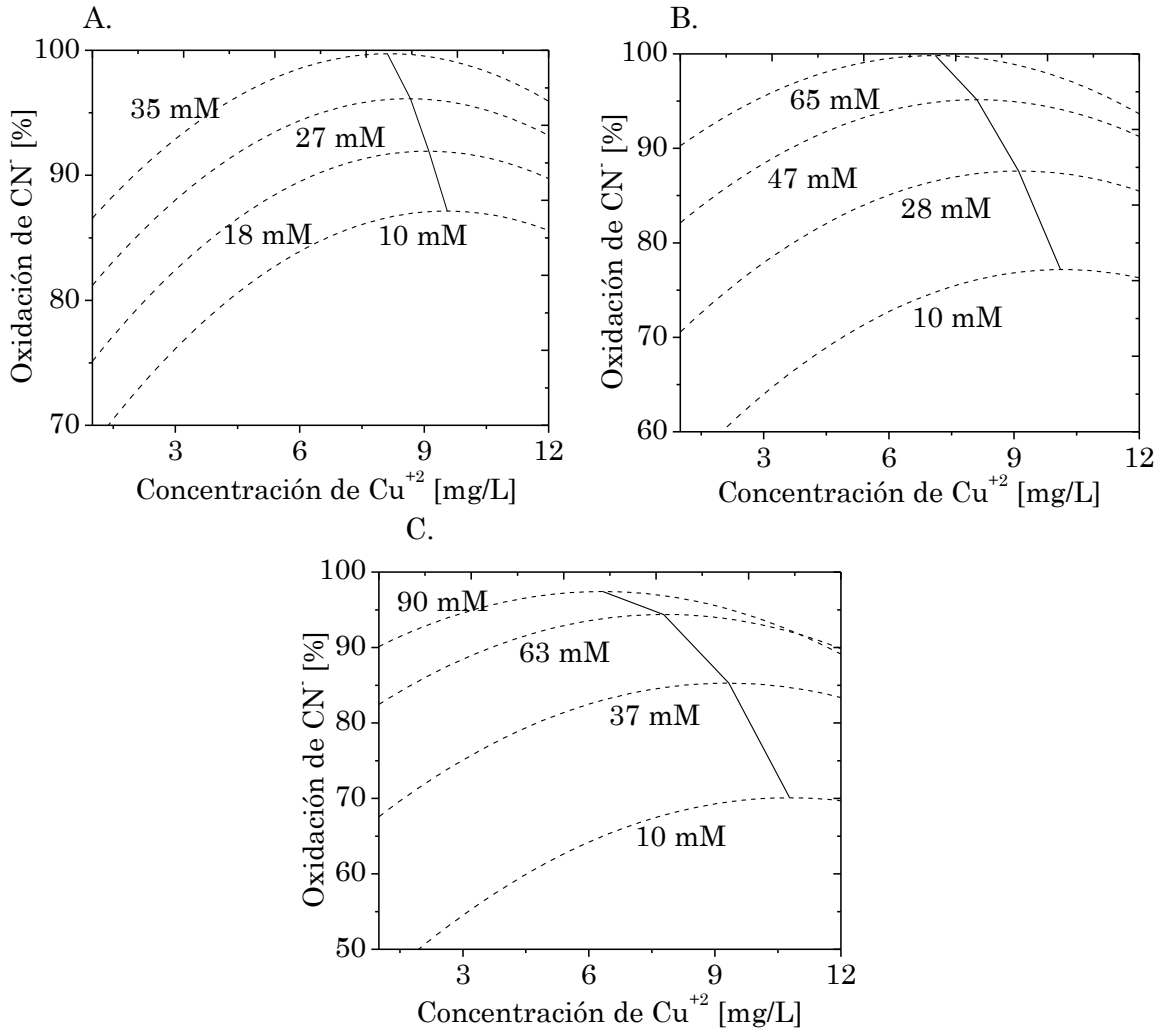

Figura 4.24 Concentración de Cu^{+2} óptima de oxidación de cianuro para varias concentraciones de H_2O_2. A: 100 mg/L de CN^-. B: 300 mg/L de CN^-. C: 500 mg/L de CN^-.

En todos los casos, el valor óptimo de Cu^{+2} disminuye a medida que aumenta la concentración de H_2O_2. De otro lado, a partir de gráficos similares a los de la Figura 4.24 (no presentados aquí), se obtuvo que la relación molar H_2O_2/CN^- requerida para oxidar el 99% de CN^- es de alrededor de 6.2±0.5 (empleando siempre la concentración óptima de Cu).

A partir del análisis de la Figura 4.24, se seleccionó una concentración óptima de Cu^{+2} ponderada para obtener el diagrama de contorno presentado en la Figura 4.25. Esta concentración equivale a la óptima cuando la concentración de CN^- es la máxima oxidable, 400 mg/L y fue 6.5 mg/L de Cu. El diagrama de la Figura 4.25 relaciona la concentración de H_2O_2 requerida para oxidar el 99% de cianuro en el rango de concentraciones analizado (de 100 a 500 mg/L). El mayor valor de concentración de CN^- para el que se puede alcanzar el 99% de su oxidación es de 400 mg/L (según el modelo usado). Este valor es mucho mayor que el que se obtuvo en diseño experimental anterior dónde se empleó solo 1 mg/L de Cu^{+2} en todos los experimentos (225 mg/L de CN^-); también, la concentración de H_2O_2 requerida para alcanzar esta oxidación disminuyó de forma notable, pues en el anterior diseño, la relación molar H_2O_2/CN^- requerida para lograr 99% de oxidación de cianuro fue de 9.6±0.9, comparada con 6.2±0.5, que fue la obtenida en el presente diseño.

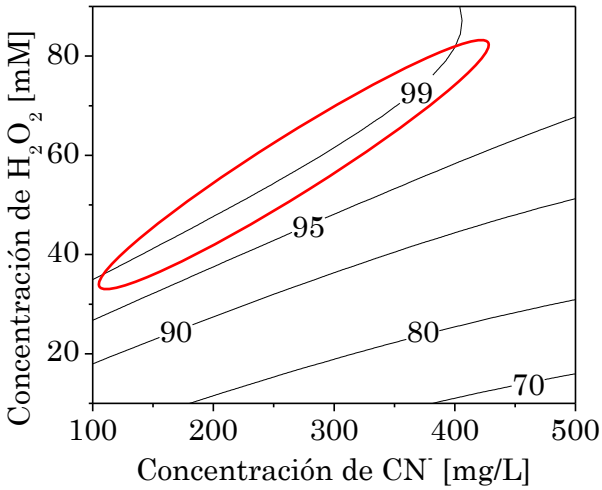

Figura 4.25 Diagrama de contorno para la oxidación de cianuro. Los valores internos indican el porcentaje de oxidación de CN^-, $\%R_{CN^-}$. [Cu] = 6.5 mg/L.

Para valores de $\%R_{CN^-}$ iguales o menores a 95%, la concentración de H_2O_2 requerida (según Figura 4.25) es siempre lineal con respecto a la concentración de CN^-. En el diseño experimental de [Cu] = 1 mg/L, este comportamiento lineal se observó solo hasta valores de $\%R_{CN^-}$ iguales o menores a 90%. Para $\%R_{CN^-}$ igual o mayor a 99%, la concentración de H_2O_2 requerida no cumple este mismo comportamiento, sino que se vuelve de tipo potencial. Finalmente, la región que relaciona las condiciones de $[H_2O_2]$

y [CN^-] que producen una oxidación de 99% de CN^- se señala en rojo en el diagrama de contornos.

El diagrama de contorno de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$ que relaciona la concentración de H_2O_2 con la de CN^-, se presenta en la Figura 4.26. La concentración de Cu^{+2} seleccionada fue 6.5 mg/L, la misma que se seleccionó para la oxidación de cianuro, $\%R_{CN^-}$.

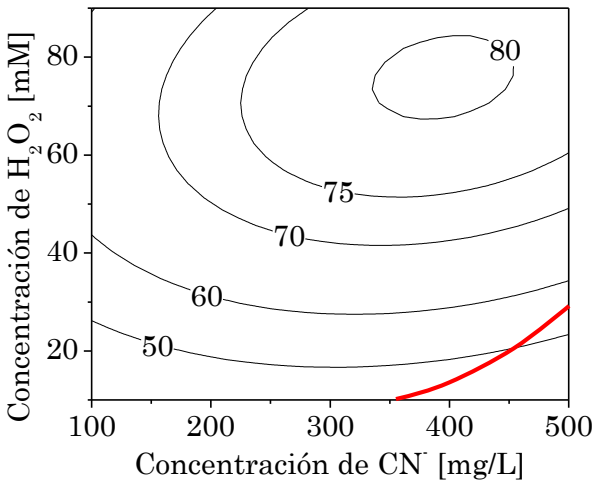

Figura 4.26 Diagrama de contorno para el porcentaje de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$, durante la oxidación de cianuro. [Cu] = 6.5 mg/L.

Con respecto al diseño experimental dónde se mantuvo la concentración de Cu^{+2} en 1 mg/L (sección 4.7.1), en este nuevo diseño, para concentraciones bajas de H_2O_2, los porcentajes de remoción de DQO son un poco similares. Sin embargo, para concentraciones altas de H_2O_2, >30 mM *aprox.*, los porcentajes de remoción de DQO obtenidos son mayores, pudiéndose alcanzar hasta un 85% de remoción en condiciones óptimas, en comparación al 76% del diseño anterior. Teniendo en cuenta que el límite permisible de DQO en aguas residuales de industria minera es 150 mg/L de O_2, el porcentaje de remoción mínimo que se debe alcanzar para las soluciones de cianuro aquí experimentadas es de 0, 32 y 56% para 100, 300 y 500 mg/L de CN^-. La concentración de H_2O_2 necesaria para alcanzar esta remoción se puede optimizar a partir del diagrama de contornos presentado mediante la línea trazada de color rojo. Esta línea relaciona el porcentaje de remoción mínimo de DQO que se debe alcanzar para cada concentración inicial de CN^-. Los porcentajes de remoción de DQO obtenidos en este trabajo son comparables con los encontrados en la literatura dónde se ha removido cerca de 57% de DQO en aguas residuales con cianuro y DQO inicial de 1500 mg/L de O_2 mediante tratamiento con H_2O_2 y/o O_3/H_2O_2 (Monteagudo et al., 2004). También Adeyinka y Rim-Rukeh (1999) removieron cerca de 46% de DQO en aguas residuales de industria petroquímica con DQO inicial de 96 mg/L mediante tratamiento con H_2O_2. Para la concentración de Cu^{+2} de 6.5 mg/L, se presenta el diagrama de contorno en la Figura 4.27. Para esta concentración de Cu, el consumo de H_2O_2 se encuentra entre el 17 y el 32%, aproximadamente. Para cualquier concentración de CN^-, el consumo de H_2O_2

aumenta con el aumento de su concentración. Con la concentración de CN^- no ocurre lo mismo, sino que, por el contrario, el consumo es alto para concentraciones muy altas o muy pequeñas de CN^-, relativamente.

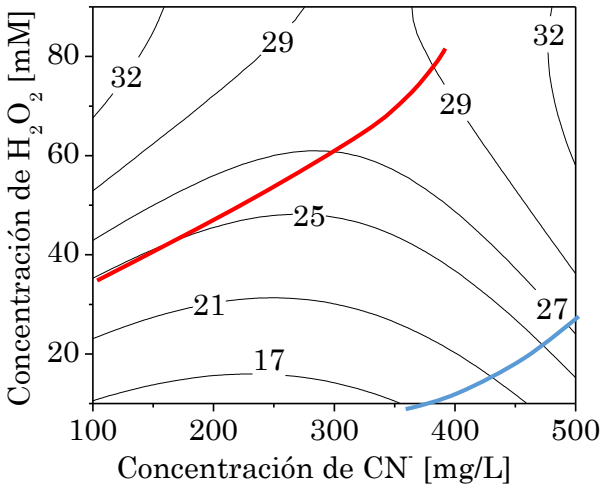

Figura 4.27 Diagrama de contorno para el porcentaje de consumo de H_2O_2, $\%C_{H2O2}$, durante la oxidación de cianuro. [Cu] = 6.5 mg/L.

A partir de la Figura 4.25, la curva de contorno que relaciona la concentración de H_2O_2 y CN^- que producen una oxidación de cianuro del 99%, se trazó en rojo en la Figura 4.27. De igual forma, a partir de la Figura 4.26, la curva que relaciona la concentración de H_2O_2 y CN^- que permiten alcanzar la DQO de la norma actual (150 mg/L de O_2), se trazó en azul en la Figura 4.27. Con esto, la curva de color rojo indica que el consumo de H_2O_2 está entre aproximadamente 25 y 29% cuando la oxidación de cianuro es del 99% y entre el 17 y el 27% para la remoción de DQO.

4.7.3 Fotocatálisis heterogénea

Luego de optimizar el proceso de oxidación de cianuro mediante fotocatálisis homogénea con H_2O_2/Cu/UV (manteniendo la concentración de Cu^{+2} en 1 mg/L), se evaluó la combinación de este proceso homogéneo con el heterogéneo (usando TiO_2) sobre la oxidación de cianuro. La concentración de TiO_2 se mantuvo constante de acuerdo al valor óptimo encontrado en experimentos previos de oxidación de cianuro mediante el sistema TiO_2/UV (0.05 g/L, sección 4.5).

El interés en este proceso heterogéneo consiste en analizar el efecto del TiO_2 en el sistema H_2O_2/Cu/UV sobre la oxidación de cianuro. Esto debido a que se ha reportado en la literatura la posibilidad de obtener una disminución de la concentración requerida de H_2O_2 para alcanzar determinado porcentaje de oxidación de cianuro en el sistema heterogéneo (con H_2O_2/TiO_2) respecto al proceso homogéneo (solo con H_2O_2) (Doménech et al., 2001). Las condiciones de cada experimento junto con los resultados promedio obtenidos se presentan en la Tabla 4.10

Tabla 4.10 Resultados experimentales. Fotocatálisis heterogénea.

mM H_2O_2	mg/L CN^-	$\%R_{CN^-}$	$\%R_{DQO}$	$\%C_{H_2O_2}$
10	100	46.11	52.05	10.99
50	100	94.02	73.29	8.03
90	100	96.41	79.45	7.00
10	300	31.61	34.03	52.52
50	300	76.89	61.92	43.30
90	300	98.19	67.36	20.27
10	500	28.72	23.33	30.40
50	500	74.46	63.33	22.02
90	500	91.33	70.48	16.99

El porcentaje de oxidación de cianuro varió entre el 32 y el 98%. A diferencia del proceso homogéneo, no se obtuvieron porcentajes de oxidación de cianuro mayores al 99%. Este 98% de oxidación se alcanzó solo para una concentración de 100 mg/L de CN^- y 90 mM de H_2O_2. Para 300 mg/L de CN^- se alcanzó 96% de oxidación mientras que para 500 mg/L de CN^- solo el 91%. Esto indica una disminución en la eficiencia de oxidación de CN^- respecto del proceso homogéneo con H_2O_2/Cu/UV (sección 4.7.2) dónde si se alcanzaron porcentajes de oxidación de CN^- mayores a 99% incluso para 300 mg/L de CN^-. Con ello, la adición de TiO_2 al sistema H_2O_2/Cu/UV representa, a priori, un efecto negativo para la oxidación de cianuro en las condiciones experimentadas.

La DQO inicial de las soluciones fue de 101, 221, y 343 mg/L de O_2 para 100, 300, y 500 mg/L de CN^-, respectivamente. El porcentaje de remoción de DQO estuvo entre el 23 y el 80%, rango más amplio al del sistema de oxidación homogéneo con H_2O_2/Cu/UV, 35 a 74%. Sin embargo, para concentraciones altas de H_2O_2 (*p.e.,* > 50 mM), $\%R_{DQO}$ fue un poco mayor. Ese pequeño aumento puede ser debido al efecto de adsorción de subproductos de reacción sobre la superficie de TiO_2 que aumente su velocidad de oxidación al reaccionar con los huecos superficiales, h^+. La presencia de sustancias orgánicas ha reflejado un aumento en el porcentaje de oxidación de cianuro a pH neutro mediante el proceso TiO_2/UV (Farrokhi et al., 2013), confirmando el efecto de adsorción de las mismas. También, Singh et al. (2013), han reportado mejores resultados de remoción de DQO a pH alcalino mediante el proceso combinado H_2O_2/TiO_2/UV respecto a cada proceso por separado (H_2O_2/UV y TiO_2/UV).

La ecuación de ajuste de las variables de respuesta $\%R_{CN^-}$, $\%R_{DQO}$ y $\%C_{H_2O_2}$ se obtuvo mediante el análisis de regresión. Los coeficientes respectivos de cada término en la ecuación (2.20) se presentan en las ecuaciones (4.14)-(4.16). Dónde A y B son las concentraciones de H_2O_2 y CN^-, respectivamente.

$$\%R_{CN^-} = 39.720 + 1.657 \cdot A - 0.0984 \cdot B - 0.0102 \cdot A^2 + 3.847 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B + 7.363 \cdot 10^{-5} \cdot B^2 \quad (4.14)$$

$$\%R_{DQO} = 55.865 + 0.997 \cdot A - 0.159 \cdot B - 7.331 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 + 6.172 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B + 1.471 \cdot 10^{-4} \cdot B^2 \quad (4.15)$$

$$\%C_{H_2O_2} = -18.778 - 0.0297 \cdot A + 0.393 \cdot B - 8.885 \cdot 10^{-4} \cdot A^2 - 2.943 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot B - 5.70 \cdot 10^{-4} \cdot B^2 \quad (4.16)$$

La cuantificación de cada efecto, o cada término en estas ecuaciones se obtuvo del análisis de varianza ANOVA, presentado en las Tabla 4.11-Tabla 4.13. Los efectos estadísticamente significativos sobre $\%R_{CN^-}$, en Tabla 4.11, fueron la función lineal y cuadrática de la concentración de H_2O_2 y la función lineal de la concentración de CN-. En el proceso de reacción homogénea, estos tres efectos fueron también significativos sobre $\%R_{CN^-}$.

Según la Tabla 4.12, los efectos significativos sobre $\%R_{DQO}$ fueron la función lineal de la concentración de CN^- (B) y la función lineal y cuadrática de la concentración de H_2O_2 (A y A^2, respectivamente). Sin embargo, los efectos AB y B^2 estuvieron cerca del valor P de referencia y por ello deben de ser tenidos en cuenta en la ecuación (4.15). En el diseño experimental anterior (sin uso de TiO_2) los efectos A y A^2 fueron también significativos sobre $\%R_{DQO}$, pero no los efectos que incluyen a B. Esto puede ser debido a que en este caso (proceso heterogéneo), la concentración de subproductos (directamente asociada a la concentración de CN^-, B) afecta la adsorción de moléculas de H_2O y H_2O_2 sobre la superficie de las partículas de TiO_2 modificando la velocidad de producción de radicales HO* y consecuentemente la oxidación de materia orgánica. $\%C_{H_2O_2}$, al igual que en el proceso homogéneo, fue significativamente dependiente solo de la concentración de cianuro (Tabla 4.13).

Tabla 4.11 Análisis de varianza para $\%R_{CN^-}$. Fotocatálisis heterogénea.

Efecto	Suma de cuadrados	G. Libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: $[H_2O_2]$	5369.44	1	5369.44	210.08	0.0007
B: $[CN^-]$	294.42	1	294.42	11.52	0.0426
A^2	537.59	1	537.59	21.03	0.0195
AB	37.88	1	37.88	1.48	0.3105
B^2	17.35	1	17.35	0.68	0.4704
Error total	76.678	3	25.56		
Total (corr.)	6333.36	8			

$r^2 = 0.988$; r^2 ajustado = 0.968

Tabla 4.12 Análisis de varianza para $\%R_{DQO}$. Fotocatálisis heterogénea.

Efecto	Suma de cuadrados	G. Libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: $[H_2O_2]$	1939.68	1	1939.68	183.24	0,0009
B: $[CN^-]$	378.42	1	378.42	35.75	0,0094
A^2	275.19	1	275.19	26	0,0146
AB	97.52	1	97.52	9.21	0,0561
B^2	69.27	1	69.27	6.54	0,0834
Error total	31.76	3	10.59		
Total (corr.)	2791.83	8			

$r^2 = 0.989$; r^2 ajustado = 0.970

Tabla 4.13 Análisis de varianza para $\%C_{H_2O_2}$. Fotocatálisis heterogénea.

Efecto	Suma de cuadrados	G. Libertad	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: $[H_2O_2]$	410.85	1	410.85	5.73	0.0964
B: $[CN^-]$	313.78	1	313.78	4.38	0.1275
A^2	4.04	1	4.04	0.06	0.8276
AB	22.18	1	22.18	0.31	0.6168
B^2	1038.92	1	1038.92	14.49	0.0319
Error total	215.1	3	71.70		
Total (corr.)	2004.88	8			

$r^2 = 0.893$; r^2 ajustado = 0.741

El análisis de Pareto se presenta en la Figura 4.28. Particularmente, la función lineal de la concentración de H_2O_2, A (86%), afecta positivamente $\%R_{CN^-}$, Figura 4.28.A mientras que su función cuadrática, A^2 (8.6%), lo hace negativamente. Esto indica que $\%R_{CN^-}$ tiende a asintotizarse para algún rango de valores de H_2O_2. En la Tabla 4.10 se observa como el cambio del porcentaje de oxidación de cianuro es muy notorio cuando la concentración de H_2O_2 varía de 10 a 50 mM mientras que cuando varía de 50 a 90 mM tal porcentaje de oxidación cambia en menor grado. Este comportamiento es muy similar al que ocurre en el proceso homogéneo y concuerda con el que se ha encontrado en la literatura para oxidación de otros contaminantes por el sistema $TiO_2/H_2O_2/UV$ (Dixit et al., 2010).

El efecto estadísticamente más representativo sobre $\%R_{DQO}$ fue la función lineal de la concentración de H_2O_2 (A, 70%), Figura 4.28.B, su función cuadrática (A^2) y la concentración de CN^- (B) también tienen un impacto importante (10 y 14%, respectivamente). El efecto positivo de A y negativo de A^2 indica nuevamente un comportamiento asintótico del $\%R_{DQO}$ frente a la concentración de H_2O_2.

El efecto con mayor impacto sobre $\%C_{H_2O_2}$ fue la concentración de CN^- al cuadrado (B^2, 78%), Figura 4.28.C, que, por su signo negativo, disminuye el consumo de H_2O_2. La concentración de H_2O_2 (A, 23%), aunque no es significativa estadísticamente, influye de manera importante sobre $\%C_{H_2O_2}$, así mismo la concentración de CN^- (B, 18%), ya que tienen porcentajes de impacto altos.

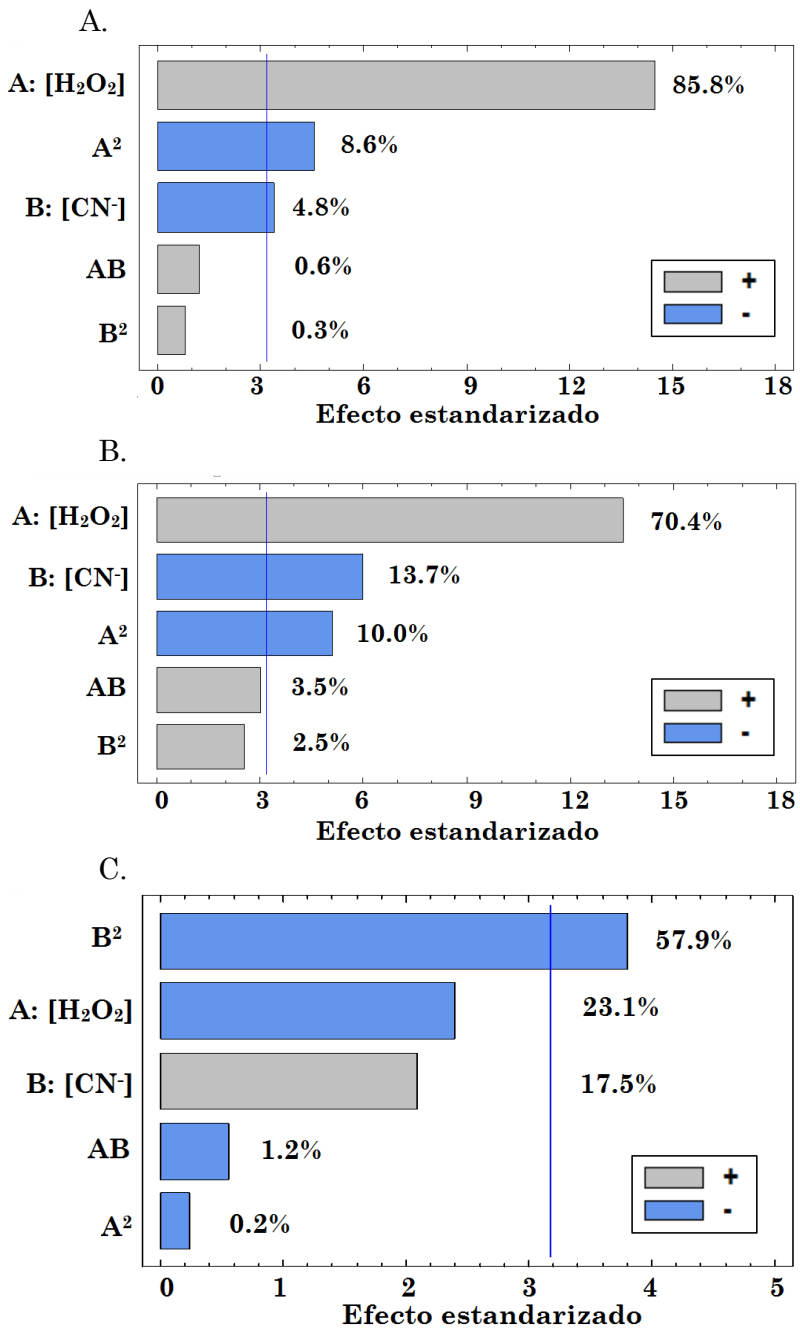

Figura 4.28 Diagrama de Pareto para la oxidación de CN^-. **A:** Oxidación de cianuro, $\%R_{CN^-}$. **B:** Remoción de DQO, $\%R_{DQO}$. **C:** Consumo de H_2O_2, $\%C_{H_2O_2}$.

La variabilidad de $\%R_{CN^-}$ estuvo representada en un 98.8% por el modelo usado, según el valor obtenido del coeficiente de determinación r^2. Adicionalmente, El error medio absoluto (promedio de los residuos) fue de 2.5±1.50%, indicando buena bondad del ajuste. Según la Figura 4.29.A, el modelo de oxidación de cianuro representa los resultados experimentales con buena exactitud y precisión, por lo tanto, este modelo se considera adecuado para el ajuste de los resultados de $\%R_{CN^-}$. El ajuste de $\%R_{DQO}$

presenta una bondad similar (r^2 = 0.989, Error = 1.65±0.96%), también, a partir de la Figura 4.29.B se puede hacer la misma conclusión sobre la validez del modelo de ajuste empleado. Para $\%C_{H_2O_2}$ (variable de seguimiento más no de optimización) el modelo de ajuste representa correctamente la tendencia de los datos, Figura 4.29.C, sin embargo, el error de los datos ajustados fue un poco mayor, 4.3±2.47%. Aun así, se considera que el modelo usado es adecuado para representar el comportamiento de $\%C_{H_2O_2}$.

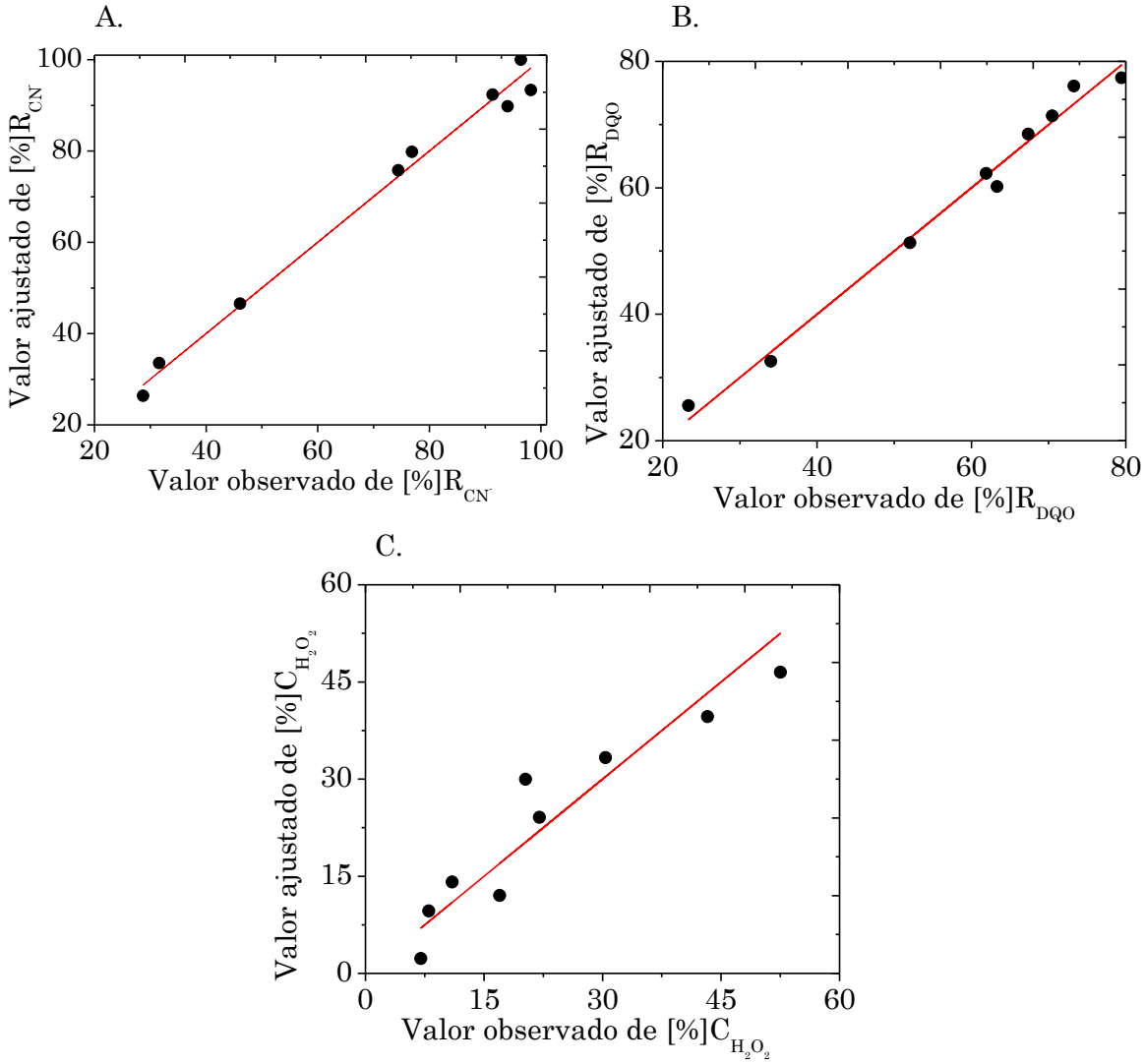

Figura 4.29 Comparación de los datos experimentales y ajustados por el modelo. A: $\%R_{CN^-}$. B: $\%R_{DQO}$. C: $\%C_{H_2O_2}$.

4.2.3.1 Superficies de respuesta

La representación gráfica de la variación $\%R_{CN^-}$ en función de la concentración de H_2O_2 y CN^-, obtenida mediante la ecuación (4.14), se presenta en la superficie de la Figura 4.30. El porcentaje de oxidación de cianuro tiende a permanecer invariante cuando la concentración de H_2O_2 aumenta por encima de 70 mM aproximadamente. De otro lado, la concentración de CN^- afecta en menor grado este porcentaje de oxidación. Esto corresponde con el bajo impacto que arrojó el análisis de Pareto (B = 4,8%, Figura 4.28.A). Aun así, la masa de CN^- oxidada aumenta con el aumento de la concentración de CN^- (se puede verificar fácilmente multiplicando $\%R_{CN^-}$ por la concentración de CN^- en la Tabla 4.10). Esto se puede entender a partir de las reacciones (1.6), (1.11) y su desplazamiento hacia la formación de productos, cuando existen reactivos en exceso (Kitis et al., 2005; Dzombak et al., 2006). En este caso, el aumento en la concentración de CN^- impulsa estas reacciones hacia la formación de su principal subproducto de oxidación, OCN^-, aumentando la masa de CN^- que se oxida.

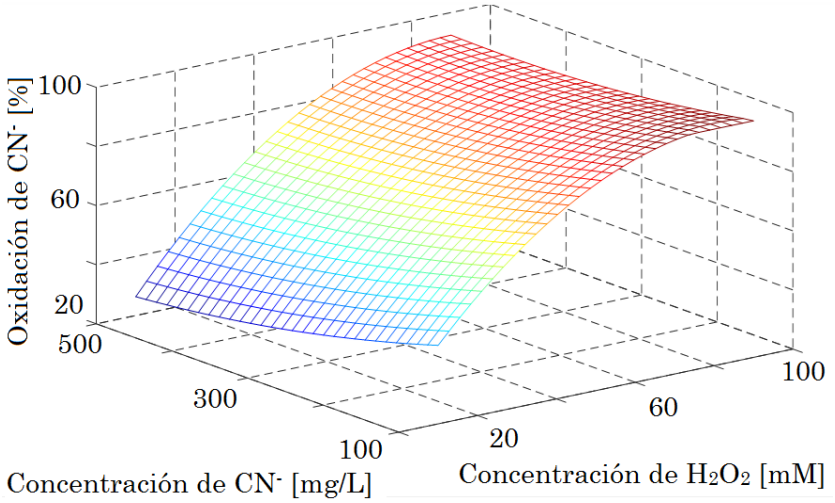

Figura 4.30 Superficie de respuesta de la oxidación de cianuro en función de la concentración de H_2O_2 y CN^-.

El proceso de oxidación de cianuro mediante el sistema heterogéneo $H_2O_2/TiO_2/Cu/UV$ produjo mayores porcentajes de oxidación de CN^- que el proceso heterogéneo con TiO_2/UV (sección 4.5) pero menores que el sistema homogéneo con $H_2O_2/Cu/UV$ (sección 4.7.1). En otras palabras, a las condiciones evaluadas, el sistema $H_2O_2/TiO_2/Cu/UV$, respecto al de $H_2O_2/Cu/UV$, requiere mayor concentración de H_2O_2 para alcanzar un determinado porcentaje de oxidación de CN^-, $\%R_{CN^-}$. Este resultado se puede atribuir a la inhibición del paso de radiación UV por la turbidez causada por TiO_2 y al fenómeno de adsorción/descomposición de H_2O_2 que se presenta en el sistema H_2O_2/TiO_2. De hecho, en presencia de radiación visible o UV, las moléculas de H_2O_2 se pueden adsorber sobre la superficie de TiO_2 para producir un complejo superficial que da lugar a la descomposición de este H_2O_2 adsorbido y posterior producción de radicales HO*. La

velocidad de este proceso de adsorción/reacción no depende de la concentración de H_2O_2 pero si aumenta con el aumento de pH y la disminución de la longitud de onda de radiación, ecuación (4.17) (Li et al., 2001).

$$-R_{H_2O_2} = k_0 \tag{4.17}$$

Donde $R_{H_2O_2}$ es la velocidad de reacción de H_2O_2 y k_0 es la constante de velocidad, que depende de la longitud de radiación y el pH. Los radicales reactivos HO* producidos podrían, en principio, aumentar la eficiencia de oxidación de CN^- pero no lo hacen de forma notoria ya que deben de viajar hasta el seno de la solución para poder oxidar el CN^- presente (en una suspensión acuosa a pH = 11, las partículas de TiO_2 tienden a adsorber moléculas de H_2O_2 y H_2O mientras que las de CN^- permanecen en el seno del fluido. Esto debido a su bajo punto isoeléctrico, alrededor de 5.5 para TiO_2 DP-25 (Barakat et al., 2005)). El trayecto de estos radicales debilita la oxidación eficiente de CN^- ya que son muy inestables y pueden reaccionar con las moléculas de H_2O_2, ecuaciones (4.2)-(4.3) (Wang y Hong, 1999), que, en este caso, están en mayor proporción a las de CN^-. Esto conlleva entonces a un aumento del H_2O_2 consumido durante la reacción cuando hay presencia de TiO_2. Tal aumento se evidencia fácilmente comparando los datos Tabla 4.10 con los de la Tabla 4.2 y de mejor forma comparando los diagramas de contorno de la Figura 4.24 con el de la Figura 4.27. Una descripción más profunda del fenómeno de adsorción en el sistema TiO_2/CN^- se presentó en la sección 1.9.2.

A este mecanismo se le podría atribuir la disminución de la eficiencia de oxidación del proceso de oxidación de cianuro con $H_2O_2/TiO_2/Cu/UV$ comparado al proceso con $H_2O_2/Cu/UV$ dentro del rango de condiciones experimentadas. Usando valores de pH alcalinos, también otros autores han encontrado mejores resultados de remoción de CN^- mediante el proceso homogéneo con H_2O_2 que mediante el proceso heterogéneo con TiO_2 (Dabrowsky et al., 2005). No obstante, en otros trabajos dónde el pH de la reacción ha tenido valores ácidos, la oxidación de otros contaminantes (p. ej., colorantes) ha tenido lugar de forma más eficiente combinando el proceso foto-catalítico homogéneo con H_2O_2 y el heterogéneo con TiO_2 (Saquib et al., 2008; Kumar et al., 2011). La superficie generada al graficar la ecuación (4.14) variando las concentraciones de H_2O_2 y CN^- en el rango de sus concentraciones analizado se presenta en la Figura 4.31.

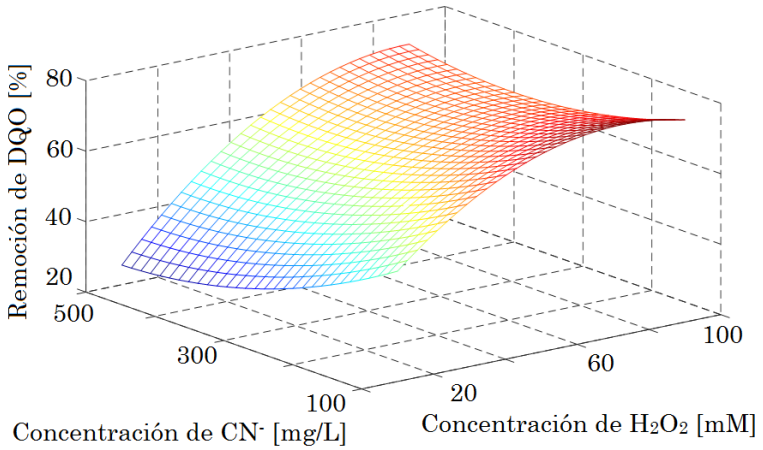

Figura 4.31 Superficie de respuesta. Remoción de DQO en función de concentración de H_2O_2 y CN^-.

El porcentaje de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$, aumenta con el aumento de la concentración de H_2O_2. Sin embargo, la velocidad de aumento de $\%R_{DQO}$ decrece a medida que aumenta la concentración de H_2O_2. Respecto a la concentración de CN^-, $\%R_{DQO}$ no varía notoriamente; sin embargo, la masa de carga orgánica (medida en DQO), si aumenta con el aumento de la concentración de CN^-. Esto se atribuye al aumento en la fuerza impulsora con el aumento de las concentraciones de los reactivos CN^- y H_2O_2 descrito anteriormente (Dzombak et al., 2006; Kitis et al., 2005; Sarla et al., 2004; Malhotra et al., 2005).

El mayor valor de remoción de DQO (79.7%) se obtiene para de 100 mg/L de CN^- y 72.2 mM de H_2O_2, según el modelo ajustado. Los valores de remoción de DQO encontrados en este trabajo son comparables con otros encontrados en la literatura, aunque no están precisamente asociados a oxidación de cianuro. En oxidación de aguas residuales de industria farmacéutica caracterizadas con una DQO inicial de 331 mg/L de O_2, Ardila et al. (2012) lograron remover 32 y 70% de esta DQO mediante el uso de TiO_2/UV y H_2O_2/TiO_2/UV, respectivamente. Resultados similares han sido obtenidos por Kumar et al. (2011). Sin embargo, Cuando la DQO del agua residual aumenta, su remoción por PAOs se vuelve inapropiada (Andreozzi et al., 1999). Por ejemplo, en aguas residuales de procesamiento de melazas con DQO inicial entre 1000 y 20000 mg/L de O_2, Apollo et al., (2014) lograron remover solo el 5% mediante oxidación con H_2O_2/UV, 10% mediante TiO_2/UV, y 15% mediante H_2O_2/TiO_2/UV.

La superficie de respuesta generada por la ecuación (4.16) al variar las concentraciones de H_2O_2 y CN^- se presenta en la Figura 4.32. Para determinada concentración de CN^-, el aumento en la concentración de H_2O_2 produce una disminución en la conversión de H_2O_2. Esto corresponde con el mayor avance de las reacciones de su auto-descomposición y reacción con materia oxidable generado al aumentar la concentración de reactivo H_2O_2. De la misma manera sucede cuando la concentración de CN^- aumenta de 100 a 350 mg/L. Adicionalmente, cuando la concentración de CN^- aumenta por encima de 350 mg/L, la

fracción de H_2O_2 que reacciona disminuye. Esto es posiblemente debido a que la presencia de este "exceso" de CN^- favorece, relativamente, más las reacciones de oxidación que las de auto-descomposición de H_2O_2 (Sarla et al., 2004)

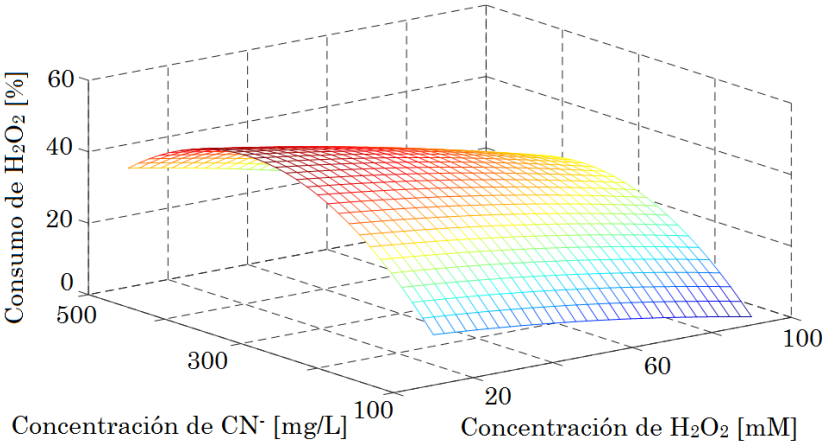

Figura 4.32 Superficie de respuesta de $\%C_{H_2O_2}$ en función de las concentraciones de H_2O_2 y CN^-.

4.2.3.2 Diagramas de contorno

El diagrama de contorno del porcentaje de oxidación de CN^- se presenta en la Figura 4.33. Este diagrama ilustra la concentración de H_2O_2 requerida para alcanzar determinado porcentaje de oxidación de CN^-, $\%R_{CN^-}$, dada una concentración de CN^-. $\%R_{CN^-}$ varía casi linealmente con respecto la concentración de H_2O_2 hasta más o menos 70%. En adelante, se requiere un aumento mayor en la concentración de H_2O_2 para lograr un aumento mínimo de $\%R_{CN^-}$. Con esto, para 500 mg/L de CN^-, se puede alcanzar como máximo 90% de su oxidación. A medida que aumenta este porcentaje, disminuye la concentración de CN^- para la que es posible obtenerlo. Así entonces, se puede alcanzar el 95% de oxidación de CN^-solo para concentraciones de CN^- menores o iguales a 240 mg/L de CN^- y 98% sólo hasta 160 mg/L de CN^-.

Con este 98% de oxidación, que se puede alcanzar para concentraciones entre 100 y 160 mg/L de CN^-, la solución final de la reacción contendrá entre 2 y 3.2 mg/L de CN^-, por lo que se considera igualmente que el proceso foto-catalítico heterogéneo disminuye notoriamente la contaminación por CN^- de la solución inicial a tratar. Finalmente, la región óptima de concentraciones de H_2O_2 y CN^- se señala mediante el óvalo de color rojo en la Figura 4.33.

El diagrama de contorno para la remoción de DQO se presenta en la Figura 4.34. Según este diagrama, para una concentración fija de CN^-, la remoción de DQO aumenta con el aumento de la concentración de H_2O_2. La región de máximo $\%R_{DQO}$ se presenta para mínimas concentraciones de CN^-. Más específicamente, solo para concentraciones de

CN^- menores a 170 mg/L, se puede alcanzar una remoción de su DQO inicial igual o mayor al 75%.

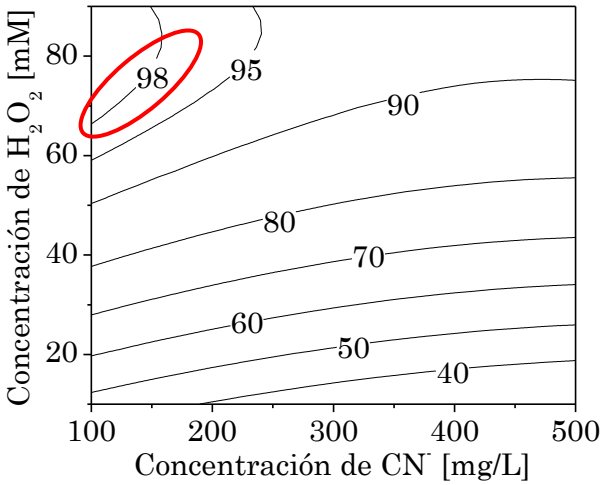

Figura 4.33 Diagrama de contorno de la oxidación foto-catalítica heterogénea de cianuro. Los valores internos indican el porcentaje de CN^- oxidado, $\%R_{CN^-}$.

Si se tiene en cuenta que el límite permisible de carga contaminante, medida en DQO, en aguas residuales de industria minera es 150 mg/L de O_2, entonces el porcentaje de remoción mínimo que se debe alcanzar para las soluciones de cianuro aquí experimentadas es de 0, 32, y 56% para las concentraciones de 100, 300, y 500 mg/L de CN^-. La línea roja, trazada en la Figura 4.34 relaciona tal porcentaje de remoción de DQO para cada concentración inicial de CN^-. Esta línea permite conocer la concentración de H_2O_2 necesaria para alcanzar una DQO final de 150 mg/L de O_2.

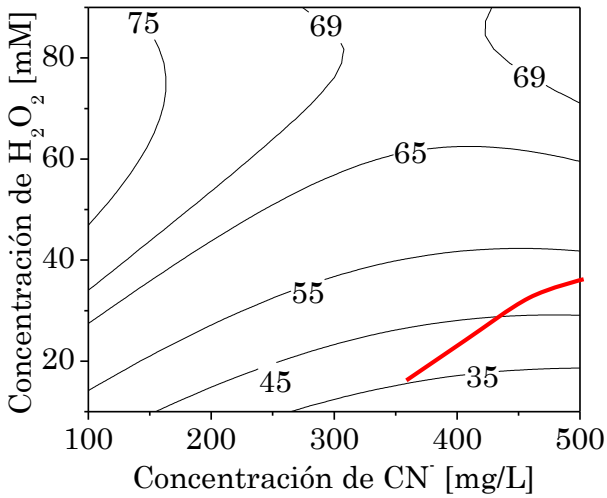

Figura 4.34 Diagrama de contorno para el porcentaje de remoción de DQO, $\%R_{DQO}$, durante la oxidación foto-catalítica heterogénea de cianuro.

La concentración de CN^- que produce el mayor consumo de H_2O_2 se puede visualizar de mejor de forma en el diagrama de contornos de la Figura 4.35. Por ejemplo, para 50 mM de H_2O_2 existe una concentración de cianuro (330 mg/L de CN^-) que corresponde al punto máximo de la línea de contorno de 40%C_{H2O2} (punto rojo en Figura 4.35). Valores mayores o menores de concentración resultan en un menor consumo de H_2O_2. De esta manera, el mayor consumo de H_2O_2 (47.5%) se presenta para 342 mg/L de CN^- y 10 mM de H_2O_2.

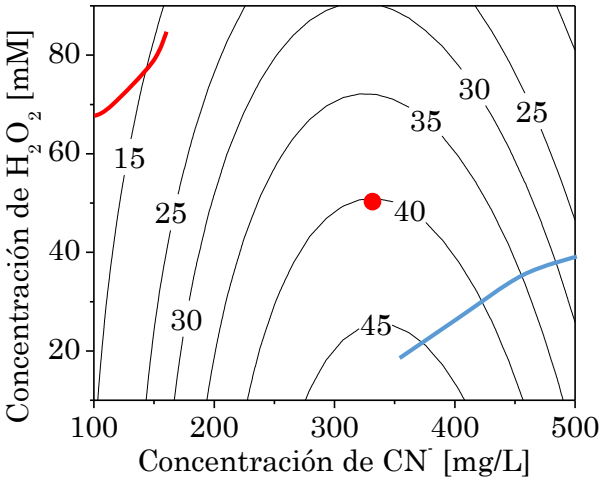

Figura 4.35 Diagrama de contorno para el porcentaje de consumo de H_2O_2 en la reacción, %C_{H2O2}, durante la oxidación foto-catalítica heterogénea de cianuro.

Finalmente, la línea de contorno de 98 %R_{CN^-} (de la Figura 4.35) se trazó sobre el diagrama de contornos del %C_{H2O2} mediante la línea de color rojo, esta línea indica que las condiciones que proveen una oxidación de CN^- de 98% presentan un consumo de H_2O_2 menor o igual al 15% (más específicamente, entre el 7 y el 15%). De la misma manera, la línea trazada en el diagrama de contornos de %R_{DQO} (Figura 4.34) que relaciona las concentraciones de H_2O_2 y CN^- que proveen una DQO residual de 150 mg/L, también se trazó en el diagrama de contornos del %C_{H2O2} mediante la línea de color azul. En este caso, %C_{H2O2} se encuentra entre 45 y 32%, aproximadamente.

Para la oxidación de cianuro, el bajo consumo de H_2O_2 sugiere la viabilidad del uso de un sistema de reacción semi-continuo con reflujo en el que continuamente se suministra sólo la cantidad de H_2O_2 que se consume durante la reacción. Un esquema de este sistema de reacción se presenta en la Figura 4.36.

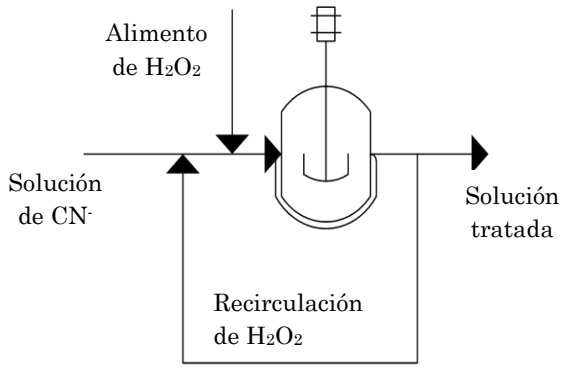

Figura 4.36 Esquema de sistema de reacción con recirculación.

Mediante el esquema de la Figura 4.36 se considera la posibilidad de mantener la concentración de H_2O_2 requerida para la oxidación de cianuro en el foto-reactor con la ventaja de la reutilización de su concentración residual. No obstante, este esquema de reacción requiere de un análisis adicional sobre el efecto de un volumen mayor del reactor y de la concentración de los subproductos recirculados sobre el porcentaje de oxidación de cianuro. Este esquema se considera aún más factible para el proceso de oxidación con H_2O_2/Cu/UV al ahorrarse la reutilización de TiO_2, la cual requiere de procesos adicionales de recuperación del catalizador (Parga et al., 2009).

4.8 Estudio cinético de la oxidación de cianuro mediante fotocatálisis

4.8.1 Fotocatálisis homogénea con $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L

Los resultados de concentración de las especies CN^-, H_2O_2, OCN^- y NH_3, involucradas directamente en el sistema reactivo, se presentan en la Figura 4.37. Tanto la concentración de CN^- como la de H_2O_2 disminuyen a lo largo del tiempo, pero lo hacen a una velocidad diferente. OCN^- y NH_3 por ser subproductos de la oxidación de cianuro, aumentan su concentración a lo largo del tiempo de reacción.

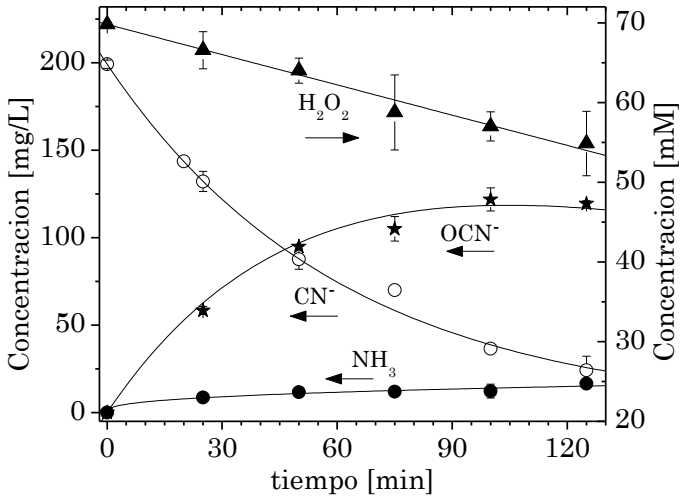

Figura 4.37 Variación de las concentraciones de CN^-, H_2O_2, OCN^- y NH_3 en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L.

La tasa de consumo de H_2O_2 obedece a varias rutas de reacción. La primera de ellas es la reacción directa con CN^- y subproductos, ecuaciones (4.18) y (4.19) (Kitis et al., 2005), producción de radicales HO*catalizada por Cu^{+2} y radiación UV ecuación (4.20) (Malhotra et al., 2005), y la auto-descomposición en agua y oxígeno, ecuación (4.21) (Wong y Chu, 2003).

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O \tag{4.18}$$

$$OCN^- + 3H_2O_2 \rightarrow NO_2^- + CO_3^{-2} + 2H_2O + 2H^+ \tag{4.19}$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2HO^* \tag{4.20}$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \tag{4.21}$$

Aunque en varios trabajos bibliográficos no se sigue la variación de la concentración de H_2O_2 (*v.g.*, Sarla et al., 2004), esta es indispensable durante el proceso de oxidación fotocatalítica de cianuro porque afecta todas sus vías de reacción. Para las condiciones de reacción experimentadas, la velocidad de consumo de H_2O_2 se puede representar mediante una cinética de orden cero dónde la constante específica de velocidad tiene un valor de $0.1266 \pm 1.15 \times 10^{-2}$ mM/min (M=0.9%) y el coeficiente de determinación respectivo, r^2, es de 0.980. Otros autores han mencionado que el consumo de H_2O_2 durante el proceso fotocatalítico obedece una cinética de este mismo orden (Li et al., 2001).

Por su parte, la disminución de la concentración de CN^- obedece a la reacción con H_2O_2 y radicales HO*, ecuaciones (4.18) y (4.22) (Dzombak et al., 2006). Cuando la concentración de H_2O_2 está presente en exceso, la velocidad de oxidación de cianuro en el proceso H_2O_2/UV se puede representar mediante una expresión cinética de primer orden con respecto a la concentración de cianuro. Luego de cierto valor de concentración

de H_2O_2, esta función ya no se cumple y su velocidad decrece a medida que también lo hace la concentración de H_2O_2 y HO* (Malhotra et al., 2005). Los datos de concentración de cianuro se ajustaron satisfactoriamente a esta ley de velocidad (de primer orden), el valor de k fue de $1.63x10^{-2}$±$1.24x10^{-3}$ min^{-1} (M=5.2%) y el coeficiente r^2 de 0.987.

$$CN^- + OH^* \rightarrow OCN^- + HO_2^* \quad (4.22)$$

El OCN^- se produce por la oxidación de CN^-, ecuaciones (4.18), (4.22), pero, también se oxida para producir NH_3, N_2, ecuaciones (4.23), (4.24) (Young y Jordan, 1995), NO_2^- y NO_3^-, ecuaciones (4.25)-(4.26) (Malhotra et al., 2005). La Figura 4.37 muestra que este OCN^- se produce rápidamente al inicio de la reacción, pero, luego su concentración alcanza un máximo y empieza a decrecer, en este instante de tiempo, su velocidad de oxidación es mayor que su velocidad de producción por CN^-. Para un tiempo mayor de reacción, es muy probable que su concentración continúe disminuyendo, sin embargo, no es determinante en la reacción ya que no representa problemas legales ni de toxicidad, como si lo hace el cianuro. La concentración de OCN^- se ajustó adecuadamente a la ley de velocidad propuesta que tiene en cuenta su producción a partir de CN- y su oxidación en otros subproductos, ecuación (2.26). El valor de k fue $1.63x10^{-2}$ min^{-1} y el de k_1, $5.0x10^{-3}$±$9.0x10^{-4}$ min^{-1} (M=3.6%), con un coeficiente r^2 de 0.990.

$$OCN^- + OH^- + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_3^{-2} \quad (4.23)$$

$$OCN^- + 3HO^* \rightarrow HCO_3^- + \frac{1}{2}N_2 + H_2O \quad (4.24)$$

$$OCN^- + 6HO^* \rightarrow HCO_3{}^- + NO_2{}^- + 2H_2O + H^+ \quad (4.25)$$

$$NO_2^- + 2HO^* \rightarrow NO_3^- + H_2O \quad (4.26)$$

La concentración NH_3, es producto de la oxidación de OCN^-, ecuación (4.23) (Ford et al., 2005). Este NH_3 es también mucho menos tóxico que el cianuro y se considera un producto de mineralización ya que no continúa siendo oxidado. (Sergeant., 2014). El nitrógeno amoniacal no tiene límite de concentración en los vertimientos de industria minera según la norma actual colombiana.

La velocidad de producción de NH_3 se ajustó adecuadamente a una expresión cinética de ley de potencias en función de la concentración de NH_3 dónde el orden de reacción fue de -1.78±1.97 y la constante cinética obtenida fue de 5.541±13.03 $(L/mg)^{-2.78}$ $\cdot min^{-1}$ con un coeficiente de determinación r^2 de 0.962. Nótese que la desviación estándar de los parámetros es mayor que el valor medio. En nuestro caso, esto no es un problema para el ajuste de los datos ya que el error porcentual absoluto medio, M, fue solo de 5.9%. Este valor es comparable con otros valores encontrados en la literatura (Tofallis, 2014).

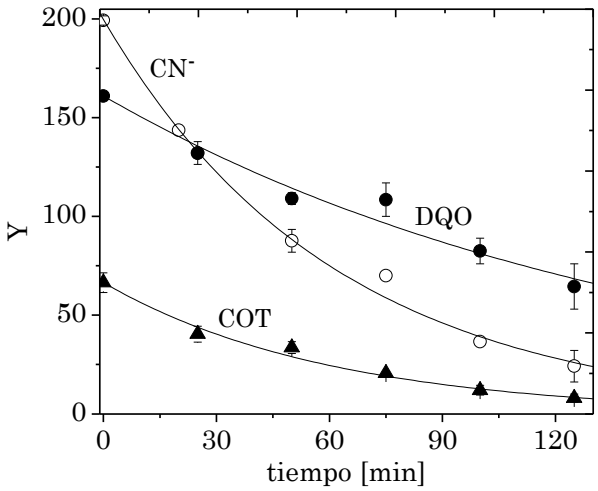

Figura 4.38 Variación de DQO y COT en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea con [Cu^{+2}] = 1 mg/L. Las unidades de Y son: para COT = [mg C/L] y para DQO = [mg O_2/L]

Los resultados de DQO y COT se presentan en la Figura 4.38. Tanto DQO como COT son parámetros fisicoquímicos de la calidad del agua. Ambos disminuyen a lo largo del proceso proporcionalmente a la oxidación de cianuro. La DQO se asocia a la materia orgánica e inorgánica oxidable, sin tener en cuenta el amonio, el cual no se oxida en las condiciones del método de DQO. El COT está asociado la concentración de CN^- y OCN^-; esto indica que el OCN^-, aun siendo producido por la oxidación de CN^-, es oxidado simultáneamente en carbono inorgánico. El carbono inorgánico es el correspondiente al carbonato, CO_3^{-2} y bicarbonato, HCO_3^- que se forman por la hidrólisis del cianato reacciones (4.19), (4.23)-(4.25).

La velocidad de disminución de DQO y COT se puede representar mediante una expresión cinética de primer orden. Para DQO la constante específica de velocidad es de $6.84x10^{-3}$±$8.96x10^{-4}$ min^{-1} y el r^2 es de 0.961 (M=4.4%); para COT, esta constante es de $1.66x10^{-2}$±$1.21x10^{-3}$ min^{-1} y el respectivo coeficiente r^2 es 0.988 (M=6.5%). La DQO de la solución disminuyó desde 160 hasta 64 mg O_2/L mientras que el COT disminuyó desde 67 hasta 8 mg C/L. Aunque las medidas de COT y DQO no se reemplazan la una a la otra, algunos sistemas contemplan una relación lineal de la medida de estos dos parámetros. En este sistema, se analizó esta posible relación, los resultados se presentan en la Figura 4.39.

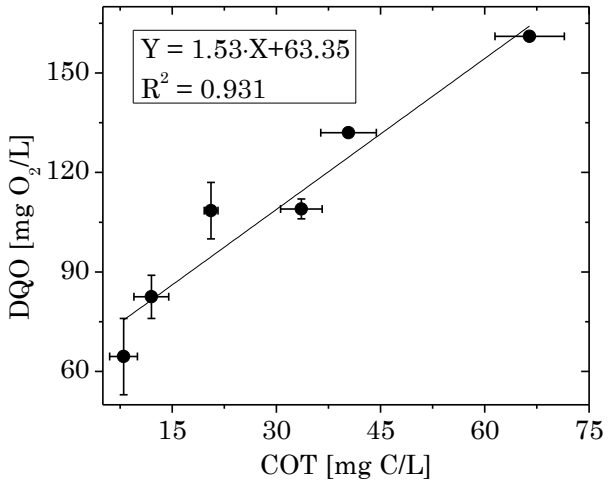

Figura 4.39 Relación DQO a COT en la oxidación de cianuro.
Fotocatálisis homogénea con [Cu^{+2}] = 1 mg/L

La relación DQO a COT parece tener una tendencia lineal. Para este caso, y teniendo en cuenta el coeficiente de determinación, el comportamiento lineal de la relación DQO/COT se puede considerar aceptable. Aun así, el nivel de correlación encontrado en este análisis es comparable con el encontrado en otros trabajos sobre análisis de DQO y COT de lixiviados de relleno sanitario dónde se ha reportado una correlación lineal con un coeficiente de determinación r^2 de 0.89 (Torres-Lozada et al., 2014).

4.8.2 Fotocatálisis homogénea con [Cu^{+2}] = 6.5 mg/L

Tal como se explicó en el estudio cinético del proceso de fotocatálisis homogénea con [Cu^{+2}] igual a 1 mg/L, se realizó un estudio similar para el caso en el que la concentración de cobre es igual a 6.5 mg/L. Los resultados de concentración de las especies se presentan en la Figura 4.40.

Como era de esperarse, las concentraciones de CN^- y H_2O_2 disminuyeron a lo largo del tiempo; mientras que la de OCN^- y NH_3 fueron en aumento. En este caso, el consumo de H_2O_2 sigue obedeciendo a la reacción directa con especies oxidables (CN^- y subproductos), producción de radicales HO* y auto-descomposición en H_2O y O_2. La ley de velocidad correspondió con una cinética de orden cero (r^2 = 0.953, M=3.6%), atribuible su presencia en exceso tal como lo reportaron otros autores (Malhotra et al., 2005). Sin embargo, al variar la concentración de Cu^{+2} de 1 a 6.5 mg/L, el valor de la constante específica de velocidad aumentó de $1.27x10^{-1}$±$1.15x10^{-2}$ a $1.42x10^{-1}$±$2.69x10^{-2}$ $mM \cdot min^{-1}$. Esto significó un aumento del 11.8%, atribuible a que el Cu^{+2}, además de catalizar la oxidación directa de cianuro y la producción de HO* (Sarla et al., 2004), también cataliza la descomposición de H_2O_2 en H_2O y en O_2 (Haber y Weiss, 1934).

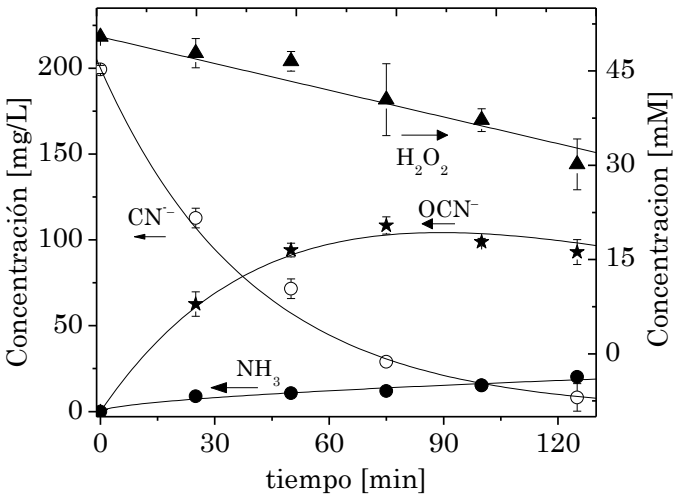

Figura 4.40 Variación de las concentraciones de CN^-, H_2O_2, OCN^- y NH_3 en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L.

Por su parte, la velocidad de reacción del CN^- se ajustó a una expresión cinética de primer orden (r^2 = 0.987, M=8.8%). El valor de la constante específica de velocidad aumento de $1.63x10^{-2}$±$1.24x10^{-3}$ a $2.63x10^{-2}$±$1.59x10^{-3}$ min^{-1}. Es importante notar que el aumento de la concentración de Cu^{+2}, desde 1 mg/L hasta 6.5 mg/L, disminuye la concentración inicial de H_2O_2 requerida para la oxidación de CN^- (desde 69 mM hasta 49 mM), pero, la velocidad de oxidación de CN^-, aumenta (aumento de k).

La concentración de OCN^-, similar al proceso homogéneo con $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L, presenta un crecimiento notorio al inicio de la reacción, sin embargo, la concentración máxima se alcanza más rápidamente, alrededor de los 90 min. Posteriormente, el descenso en su concentración es marcado. La concentración máxima también disminuyó desde 123 a 108 mg OCN^-/L, esto indica que la conversión de OCN^- en los siguientes productos de oxidación: NH_3, NO_2^- y N_2 es más rápida en el proceso con $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L. Esto se ve directamente reflejado en las constantes cinéticas de la ley de velocidad de OCN^-. Pues, aunque la constante cinética asociada a la aparición de OCN-, k, en ecuación (2.25), aumenta de $1.63x10^{-2}$ a $1.80x10^{-2}$ ±$2.04x10^{-3}$ min^{-1}, la constante cinética que se asocia a su desaparición, k_1, también aumenta de $5.0x10^{-3}$ ±$9.0x10^{-4}$ a $8.16x10^{-3}$ ±$1.02x10^{-3}$ min^{-1} (r^2 = 0.990, M=1.8%).

$$\frac{dC_{OCN}}{dt} = k\, C_{CN} - k_1\, C_{OCN} \qquad (2.26)$$

La concentración de NH_3, como podría esperarse, por el aumento en la velocidad de oxidación de OCN^-, también aumentó con respecto al proceso de $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L. Específicamente, de 16 a 20 mg NH_3/L. La concentración de NH_3 se ajustó satisfactoriamente a una velocidad de tipo ley de potencias, el orden de reacción, α, fue de -0.72±0.10 y la constante específica de velocidad, k, de 0.708±0.09 $(L/mg)^{-1.72}min^{-1}$ (r^2

= 0.957, M=8.4%). Los parámetros DQO y TOC, que también fueron medidos durante la reacción, se presentan en la Figura 4.41.

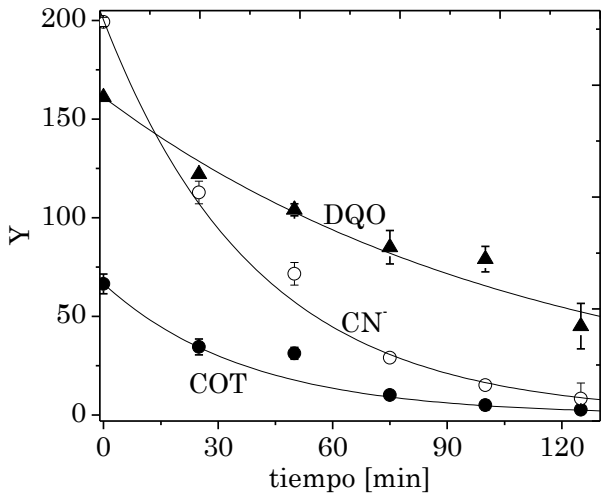

Figura 4.41 Variación de las concentraciones de CN^-, DQO y COT en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis homogénea, $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L. Las unidades de Y son: para COT = [mg C/L] y para DQO = [mg O_2/L]

Tanto la DQO como la COT disminuyen a lo largo del tiempo. Sin embargo, su velocidad de desaparición es menor que la de cianuro, CN^-. Esto debido se debe a que la medida que DQO depende, además de la concentración de CN^-, de la de todos sus subproductos oxidables (sin incluir el NH_4^+, que no es cuantificable en el método) que son oxidados de forma más lenta en el proceso reactivo. También, la medida de COT depende, en principio, de la concentración de CN^-, OCN^-, y eventualmente de C_2N_2, cuando hay presencia de Cu^{+2} (Gurol y Holden, 1988). La velocidad de desaparición de DQO se ajustó adecuadamente a una expresión cinética de primer orden: la constante específica de velocidad fue de $9.0x10^{-3}$ min^{-1}, con un r^2 de 0.935. Esto implica *ca.* 30% de aumento en la velocidad de desaparición de materia oxidable, permitiendo una DQO al final de la reacción de 45 mg O_2/L (comparado a 65 mg O_2/L cuando $[Cu^{+2}]$ fue de 1 mg/L).

Los datos de COT se ajustaron a una expresión cinética de primer orden (r^2 =0.968, M=11.6%), el valor de la constante específica de velocidad fue $2.65x10^{-2}$±$3.34x10^{-3}min^{-1}$. Con esto, la velocidad de disminución de COT es también mayor cuando la concentración de Cu^{+2} aumenta de 1 a 6.5 mg/L. Con el fin de analizar la relación de materia oxidable a materia orgánica carbonácea se tabuló la relación DQO a COT. Esta relación se presenta en la Figura 4.42.

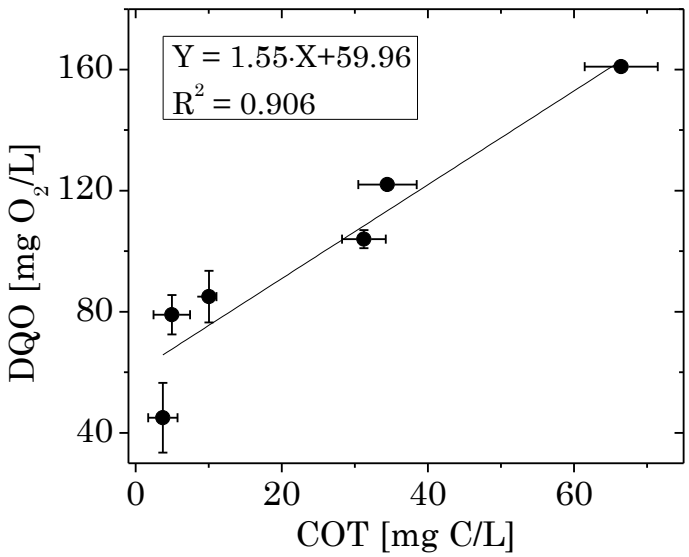

Figura 4.42 Relación DQO a COT en la oxidación de cianuro. Fotocatálisis homogénea con [Cu^{+2}] = 6.5 mg/L.

La relación DQO a COT presenta una tendencia lineal, con un coeficiente de determinación r^2 de 0.906. La pendiente de la recta de ajuste 1.55 mg O_2/mg C es muy similar a la del proceso fotocatalítico con [Cu^{+2}] = 1mg/L, la diferencia es de solo 2 %. Esto indica que al aumentar la concentración de Cu^{+2} a 6.5 mg/L, la velocidad de desaparición de materia oxidable aumenta, pero su relación con la materia orgánica carbonácea se mantiene casi constante.

4.8.3 Estudio cinético de la fotocatálisis heterogénea

Los resultados del estudio cinético del proceso fotocatalítico heterogéneo, incluyendo TiO_2, se presenta en la Figura 4.43. El consumo de H_2O_2 en este proceso heterogéneo obedece, además de las vías de reacción mencionadas en la fotocatálisis homogénea, a la descomposición en H_2O y O_2 sobre la superficie del catalizador heterogéneo, TiO_2 (Li et al., 2001). Estos autores mencionaron que la velocidad de desaparición de H_2O_2, cuando este está en contacto con TiO_2, es aún de orden cero y que la constante específica de velocidad depende de otras variables como la fuente de radiación y el pH de la solución. Para las condiciones que se experimentaron en este estudio, la velocidad de desaparición de H_2O_2 se ajustó adecuadamente a una expresión cinética de orden cero (r^2 = 0.942, M=0.5%), como en el proceso homogéneo.

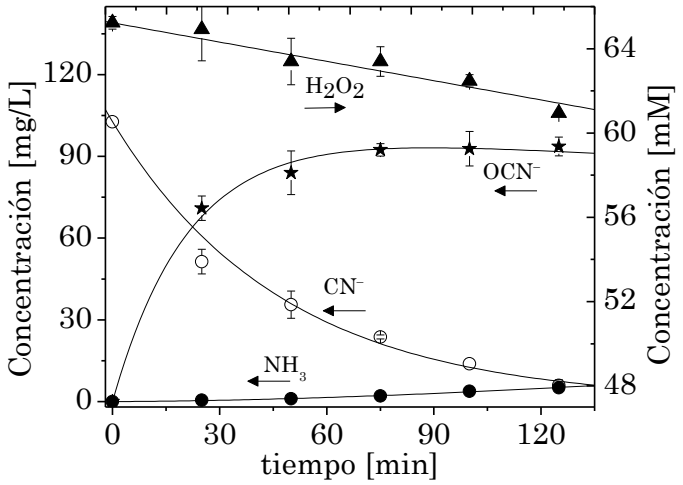

Figura 4.43 Variación de las concentraciones de CN^-, H_2O_2, OCN^- y NH_3 en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis heterogénea.

El valor de la constante específica de velocidad fue de $3.05x10^{-2}$±$5.60x10^{-3}$ mM/min. Este valor de la constante específica es menor que para el proceso fotocatalítico homogéneo. Esto se puede atribuir a que la presencia de TiO_2 disminuyó la absorción de radiación UV por parte de las moléculas de H_2O_2 y, consecuentemente, éstas no se convirtieron eficientemente en HO*. Este comportamiento también ha sido encontrado anteriormente por otros autores (v.g., Dabrowsky et al., 2005). De hecho, la concentración de H_2O_2 que se puede absorber sobre la superficie de TiO_2 se considera baja comparada con la concentración inicial. Un valor útil y aproximado de referencia se puede tomar de Gonçalves et al. (2007), quienes reportaron un valor de 0.9 mmol H_2O_2/g SiO_2/TiO_2 en experimentos con concentración inicial de 10 mM H_2O_2.

La concentración de cianuro disminuyó a lo largo del tiempo de reacción, su velocidad de oxidación se ajustó adecuadamente a dos expresiones cinéticas que han sido usadas por otros autores para este proceso. La primera de ellas, que corresponde a una expresión de primer orden con respecto a la concentración de cianuro, ecuación (2.21), también validada para el proceso fotocatalítico homogéneo, presentó un valor de la constante específica de velocidad de $2.15x10^{-2}$±$1.90x10^{-3}$ min^{-1} y un coeficiente de determinación, r^2, de 0.981 (M=10.5%). La segunda expresión cinética fue de tipo Langmuir–Hinshelwood, ecuación (2.29), la cual ha sido ampliamente propuesta en la literatura para la oxidación de cianuro mediante fotocatálisis heterogénea (Marugán et al., 2009). Los valores obtenidos de las constantes fueron: k = 10.18 mg/L·min^{-1} y K = $2.33x10^{-3}$ L/mg, r^2 = 0.984. Adicionalmente, el coeficiente de determinación ajustado para los dos modelos cinéticos, r^2_{adj}, es 0.981 para el modelo de primer orden y 0.979 para el modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood. La diferencia entre estos dos valores no se considera significativa y ambos modelos se pueden considerar como adecuados para representar el comportamiento de la concentración de cianuro en función del tiempo de

reacción. Sin embargo, dado que el modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood es mecanístico, es usual que en estos casos se seleccione como el más apropiado.

La concentración de OCN^- aumentó notoriamente hasta unos 30 min de reacción, indicando que su velocidad de aparición predomina, o prevalece, sobre la de desaparición. A partir de allí, su curva de concentración se vuelve asintótica y alcanza un máximo sobre unos 100 min de reacción. A partir de allí, predomina, su velocidad de oxidación ya que su concentración empieza a disminuir a una tasa lenta. La máxima concentración alcanzada es 94 mg/L, aún comparable con la de los procesos homogéneos, dónde la concentración de cianuro fue mayor (200 mg CN^-/L). Con esto, la conversión de OCN^- en subproductos, fue mucho más lenta en el proceso heterogéneo. Las constantes específicas de velocidad fueron $4.70x10^{-2} \pm 8.40x10^{-3}$ min^{-1} para k y $7.71\ x10^{-4} \pm 5.59x10^{-4}$ min^{-1} para k_1, en, $r^2 = 0.996$ (M=2.72).

La concentración de NH_3 aumentó siempre durante el tiempo de reacción, sin embargo, la concentración final fue menor a la obtenida en los procesos homogéneos, 5 mg NH_3/L. El orden de reacción fue, $\alpha = 0.41 \pm 0.15$ y la constante específica de velocidad, $k = 3.57x10^{-2} \pm 1.20x10^{-3}$ $(L/mg)^{0.59}$ min^{-1}, ($r^2 = 0.995$, M=9.0%).

La concentración NO_3^-, producto de la oxidación de NO_2^-, es a su vez es producto de la oxidación de cianato, OCN^-. Es uno de los subproductos últimos de la oxidación del cianato, da un índice del avance de las reacciones intermedias (las de oxidación de OCN^-) y del grado de mineralización que alcanza el proceso (Pineda y Silva, 2007). La presencia de este no representa inconvenientes de vertimientos ya que no es tóxico como el cianuro y no se exige un límite máximo de concentración en la norma legal actual. La concentración de NO_3^- aumentó a lo largo del tiempo de reacción. Para los tres procesos fotocatalíticos, ésta se presenta en la Figura 4.44.

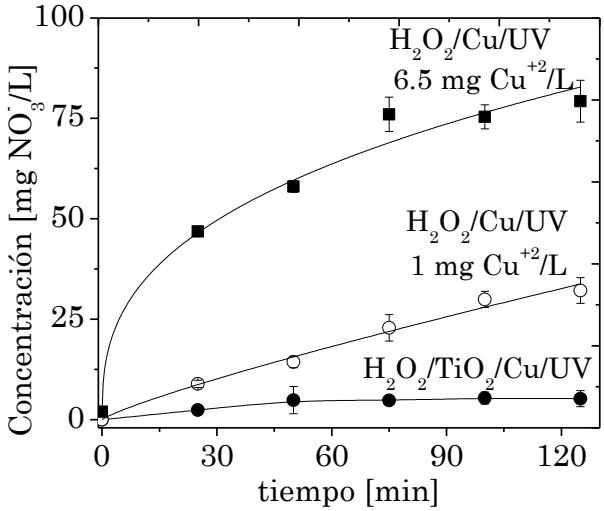

Figura 4.44 Variación de la concentración de NO_3^- en función del tiempo de reacción. Comparación de resultados en fotocatálisis homogénea y heterogénea.

La concentración final de NO_3^- que se produjo en el proceso heterogéneo fue de solo 7 mg/L, comparado a 35 mg/L y 79 mg/L que se produjeron en la fotocatálisis homogénea con 1 y 6.5 mg Cu^{+2}/L, respectivamente. Consecuentemente, el grado de mineralización alcanzado fue mucho mayor para el proceso homogéneo con [Cu^{+2}] = 6.5 mg/L. El comportamiento de la concentración de NO_3^- está directamente asociado con la velocidad de oxidación de OCN^-, pues, esta fue evidentemente mayor para el proceso homogéneo con [Cu^{+2}] = 6.5 mg/L, como se explicó a partir de la Figura 4.40.

Los parámetros DQO y COT medidos a lo largo de la reacción se presentan en la Figura 4.45. Tanto DQO como COT disminuyeron durante la reacción.

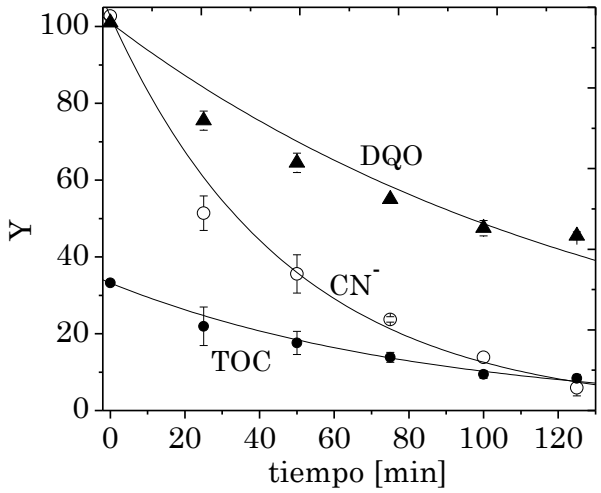

Figura 4.45 Variación de las concentraciones de CN^-, DQO y COT en función del tiempo de reacción. Fotocatálisis heterogénea. Las unidades de ***Y*** son: para COT = [mg C/L] y para DQO = [mg O_2/L]

La DQO disminuyó desde 101 hasta 46 mg O_2/L, la velocidad de desaparición se ajustó adecuadamente a una expresión cinética de primer orden dónde la constante específica de velocidad fue de $7.28x10^{-3}$±$1.18x10^{-3}$ min^{-1}, r^2 = 0.953 (M=6.7%). El COT disminuyó desde 33 hasta 9 mg C/L, su velocidad de desaparición se ajustó también a una expresión cinética de primer orden (r^2 = 0.982, M=6.1%) y su constante específica de velocidad fue $1.18x10^{-2}$±$1.13x10^{-3}$ min^{-1}. Debido a la significativa oxidación de CN^- y la baja evolución de NO_3^- en el tiempo de reacción respecto a los procesos homogéneos, se analizó la relación DQO a COT. La razón de proporcionalidad (pendiente de la recta de ajuste) fue mayor para el caso heterogéneo que el homogéneo, ver la Figura 4.46.

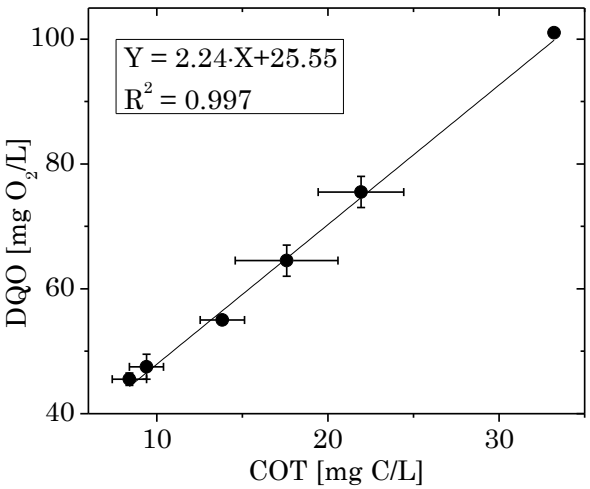

Figura 4.46 Relación DQO a COT. Fotocatálisis heterogénea.

Al igual que para el proceso homogéneo, la medida de materia oxidable fue linealmente proporcional a la concentración de carbono orgánico total. Sin embargo, el valor de la pendiente de la recta de ajuste aumentó de 1.54±0.01 hasta 2.24 mg O_2/mg C. Este aumento indicó que, durante la reacción, la medida de DQO corresponde, además de la materia oxidable carbonácea, a una cantidad importante de materia oxidable nitrogenada. Por lo tanto, la relación de concentración de materia oxidable nitrogenada a carbonácea, es mayor en el proceso heterogéneo que en el proceso homogéneo. Visto de otro modo, es posible afirmar que la conversión de NO_2^- en NO_3^- es muy lenta, quedando una concentración de NO_2^- remanente mayor. Este NO_2^- remanente puede ser el que aporte la materia oxidable nitrogenada en cuestión. Este comportamiento también se puede sustentar con la baja concentración de NO_3^- observada en la Figura 4.44.

4.9 Oxidación de cianuro en agua residual industrial

Una vez optimizado el proceso de oxidación de cianuro en aguas sintéticas preparadas en el laboratorio, se evaluó este proceso en un agua residual real proveniente de una industria de beneficio de oro por cianuración. El agua residual obtenida fue caracterizada, sin embargo, partiendo de su alta turbidez (146.5 NTU), se consideró la implementación de una etapa inicial de tratamiento fisicoquímico. La aplicación de este tipo de tratamiento previo al proceso de oxidación de aguas residuales ha sido ampliamente realizada con el fin de remover sólidos y mejorar la eficiencia del proceso oxidativo (Naumczyk et al., 2014; Giannakis, 2015).

Los experimentos de tratamiento fisicoquímico fueron realizados en un equipo de prueba jarras a escala laboratorio en el laboratorio de procesos productivos de la Universidad. El procedimiento consistió en agregar la dosis de coagulante y agitar rápidamente por un tiempo corto (7 seg., coagulación); después de ello, permitir agitación lenta por un

período de tiempo mayor con el fin de permitir el crecimiento del floc (floculación). Finalmente, los sólidos fueron removidos por sedimentación (20 min.) y el sobrenadante fue caracterizado y sometido al proceso de oxidación. En un rango de dosis de coagulante $FeCl_3$ de 0 a 2000 mg/L, la dosis de coagulante adecuada que se obtuvo fue de 100 mg/L y un gradiente de floculación de 20 s^{-1} durante 15 min. Los resultados de caracterización del agua residual al inicio y al final del tratamiento fisicoquímico se presentan en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Caracterización de agua residual antes y después de tratamiento fisicoquímico.

Parámetro	Unidad	Inicial	Final
Alcalinidad	mg $CaCO_3$/L	4098.9 ± 48.8	3854.9
Turbidez	NTU	146.5 ± 5.5	4.83 ± 0.24
Color	U Pt/Co	218.9 ± 3.1	193.8 ± 2.7
pH	-	11.52	11.13
Cobre	mg Cu/L	1162	1145
Cianuro libre	mg CN^-/L	1662.4 ± 0.0	1735.7 ± 34.6

La alcalinidad y el color disminuyeron muy poco al final del tratamiento fisicoquímico, sin embargo, es explicable partiendo del alto valor de alcalinidad inicial y del tipo de coagulante usado, respectivamente. El pH, aunque disminuye, no llega hasta valores que representen la volatilización de HCN, adicionalmente, se considera beneficioso que se acerque a pH = 11, valor en el cual se desarrolló el proceso de oxidación de cianuro. Esto en términos de ahorro de uso de reactivos para el cambio de pH. La concentración de cobre también se monitoreó debido al efecto catalítico sobre la oxidación de cianuro estudiado, esta concentración no varió notoriamente, sin embargo, su alto valor puede permitir un efecto positivo sobre la velocidad de oxidación de cianuro. La concentración de cianuro libre aumentó hasta 1735 mg/L posiblemente por la precipitación de metales a los que estaba acomplejado. Esta precipitación podría disminuir la concentración de cianuro en complejos y aumentar la de cianuro libre. Por último, la turbidez disminuyó notablemente; este parámetro representó, para este trabajo, la efectividad de la aplicación del tratamiento fisicoquímico.

Por la alta concentración de cianuro, el sobrenadante de la etapa de tratamiento fisicoquímico fue sometido a oxidación electroquímica. Este proceso, a diferencia del proceso de oxidación fotocatalítico, ha mostrado ser adecuado para la oxidación de cianuro en concentraciones altas (hasta 2000 mg/L), sin embargo, podría presentar desventajas por pasivación de electrodos cuando se quiere disminuir la concentración de cianuro hasta el límite de la norma colombiana (1 mg/L). De este proceso oxidativo se están presentando los detalles en una tesis de ingeniería química por Guillermo Gaviria López, quien también está vinculado al grupo de investigación en procesos reactivos intensificados con separación y materiales avanzados -PRISMA. El efluente de este proceso, conteniendo 395 mg/L de cianuro total (concentración que está dentro del diseño

experimental optimizado en este trabajo) se sometió al proceso de oxidación fotocatalítica con el fin de alcanzar una concentración mucho menor de cianuro.

A partir de la optimización del proceso de fotocatálisis homogénea de cianuro para concentraciones altas de cobre, se determinó una concentración inicial óptima de H_2O_2 de 82 mM. El volumen de agua residual a tratar fue 200 mL. La configuración del reactor y la fuente de radiación se conservaron como se describió en la sección de materiales y métodos. Una vez puesta en marcha la reacción, las alícuotas para la cuantificación de cianuro libre, cianuro total y H_2O_2 fueron tomadas cada 15 min. Los resultados de concentración de las especies durante el tiempo de reacción se presentan en la Figura 4.47.

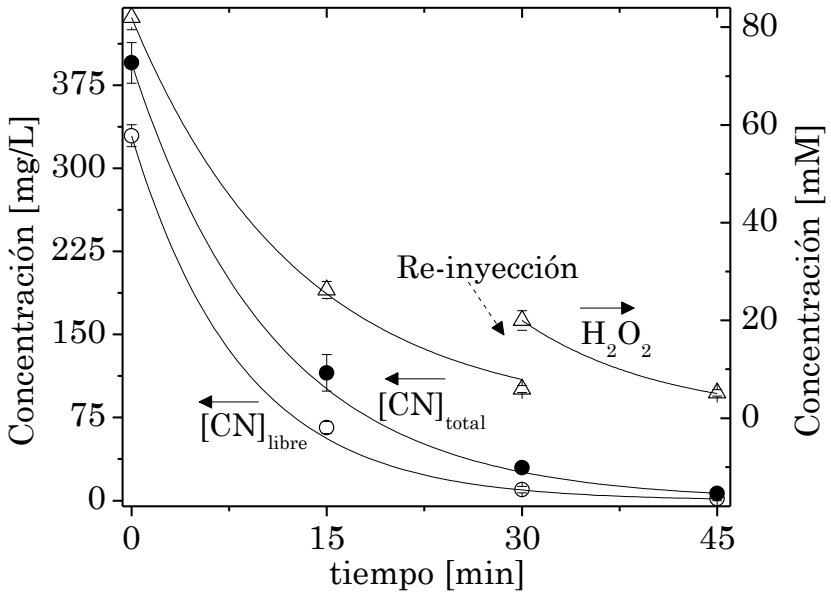

Figura 4.47 Resultados de oxidación fotocatalítica de cianuro contenido en agua residual industrial de beneficio de oro por cianuración.

La oxidación de cianuro libre al final de la reacción fue de 99.5%, mientras que la de cianuro total fue de 98.3%, estos valores son similares a los calculados por el modelo (99%). No obstante, se debe tener en cuenta que el tiempo en que se llevó a cabo la reacción fue mucho menor en este caso (45 min. Comparado a 120 min, en el diseño experimental). Esta disminución del tiempo de reacción requerido para oxidar completamente el cianuro se atribuye a la alta concentración de cobre, que por su efecto catalítico, puede aumentar la velocidad de oxidación de cianuro con H_2O_2.

Tanto la concentración de cianuro libre como la de cianuro total disminuyeron de forma exponencial, este comportamiento coincide con el encontrado en el estudio cinético de cianuro en aguas sintéticas, sin embargo, la constante específica de velocidad aumentó notoriamente. Aunque en el estudio cinético las concentraciones de H_2O_2 y CN^- fueron un poco diferentes, se puede hacer una comparación del orden de magnitud de la

constante específica de velocidad. Esta constante aumentó de $2.63x10^{-2}$±$1.59x10^{-3}$ min^{-1} hasta $9.10x10^{-2}$±$1.75x10^{-3}min^{-1}$ para cianuro total y hasta $1.18x10^{-1}$±$2.58*10^{-3}min^{-1}$ para cianuro libre.

La concentración de H_2O_2 disminuyó de formar exponencial, siguiendo una velocidad de reacción de primer orden (k = $7.8x10^{-2}$±$3.3x10^{-3}$ min^{-1}). Esta ley de velocidad es diferente a la que se había encontrado en el estudio cinético, pero, se puede asociar a la alta concentración de cobre, ya que este, además de catalizar la oxidación de cianuro, también cataliza la descomposición de H_2O_2 en HO* y en H_2O y O_2. Este cambio en la velocidad de reacción provocó el agotamiento de la concentración de H_2O_2 a los 30 min de reacción, debido a esto, se hizo re-inyección del mismo hasta 20 mM para garantizar la presencia de suficiente H_2O_2 hasta completar la oxidación de cianuro.

El proceso de oxidación fotocatalítica disminuyó la DQO del ARI y aumentó su bio-degradabilidad. De esta manera, la DQO disminuyó desde 760 hasta 340 mg O_2/L y la relación DBO_5/DQO aumentó desde 0.0 hasta 0.17, esto significa un porcentaje de remoción de DQO del 56%, un valor menor al calculado por el modelo (80%), pero, que es explicable a partir de otras sustancias oxidables presentes en el ARI diferentes al cianuro que hacen que la DQO inicial sea mayor a la correspondiente según el modelo (279 mg O_2/L para 395 mg CN^-/L). Aunque la relación de bio-degradabilidad aumentó notoriamente, no indica aún, un efluente biodegradable (DBO_5/DQO = 0.4, López, (2013)), esto es atribuible a una concentración importante de metales pesados que permanecen después de la oxidación fotocatalítica de cianuro, que inhiben la oxidación de materia oxidable por parte de los microorganismos inoculados (Mittal y Ratra, 2000). El tratamiento posterior de estos metales puede dar lugar a una relación DBO_5/DQO mucho mayor.

Los resultados obtenidos en la oxidación de cianuro de agua industrial se consideran muy buenos, en principio porque se pudo alcanzar una disminución mayor al 99% de la concentración de cianuro. Adicionalmente, el supuesto aprovechamiento de las altas concentraciones de cobre provenientes del proceso de cianuración de oro para catalizar la oxidación de cianuro, fue evidenciado. Sin embargo, la alta concentración de cobre también produjo un aumento significativo en el consumo de H_2O_2 durante la reacción, esto puede representar desventajas en cuanto al gasto económico por reactivos. Estos resultados conllevan a plantear la posible implementación de etapas de precipitación de metales combinadas con el proceso fotocatalítico que permitan una concentración de cobre intermedia, que beneficie la velocidad de oxidación de cianuro, pero, que también eviten el alto consumo de H_2O_2.

4.10 Conclusiones

La remoción de cianuro con peróxido de hidrógeno es muy lenta. Para que se lleve a cabo una remoción de cianuro mayor al 25% ($[CN^-]_0$ = 100 mg/L), es necesario usar peróxido de hidrógeno en exceso (>20 mM). Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de cobre y de radiación UV mejora notablemente la velocidad de remoción de cianuro (a 45 y 86%, respectivamente). También, la adición de cobre y el aumento de la dosis de peróxido de hidrógeno aumentan el consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción. Esto, asociado a la oxidación directa de cianuro, la oxidación de subproductos y la auto-descomposición de H_2O_2. En fotocatálisis heterogénea, la concentración de catalizador (TiO_2) que produjo mejores resultados de remoción de CN^- fue de 0.05 g/L (manteniendo flujo de aire en la reacción). El efecto del flujo de aire es siempre positivo y más notorio para concentraciones bajas de TiO_2.

Se definió el intervalo adecuado de las variables dosis de H_2O_2, concentración de Cu^{+2} y concentración de cianuro para llevar a cabo los diseños experimentales. En el primero de ellos, la dosis de H_2O_2 entre 10 y 90 mM, concentración de Cu^{+2} entre 1 y 12 mg/L y concentración de CN entre 100 y 500 mg/L. En el segundo, la concentración de Cu^{+2} se mantuvo en 1 mg/L mientras que los valores de las otras variables permanecerán como en el primer diseño. En el tercero, se agregó TiO_2 (0.05 mg/L) y también, se analizó el efecto de H_2O_2 y CN^-. Esto con el fin de determinar las condiciones óptimas de la reacción considerando también, un enfoque ambiental ceñido a la norma actual para vertimientos de la industria minera colombiana (diseño con 1 mg/L de Cu).

Para los tres sistemas fotocatalíticos de oxidación de cianuro, se logró ajustar satisfactoriamente las variables de respuesta: oxidación de cianuro ($\%R_{CN^-}$), remoción de DQO ($\%R_{DQO}$) y consumo de H_2O_2, ($\%C_{H2O2}$) a un polinomio de segundo orden multi-variable dónde se identificaron y cuantificaron los factores estadísticamente significativos.

En el sistema *H_2O_2/Cu/UV con $[Cu^{+2}]$ = 1 mg/L*, se encontró que para concentraciones menores a 225 mg/L de CN^- es posible alcanzar el 99% de remoción de cianuro con un rango de concentración inicial óptima de H_2O_2 que está entre 49 y 78 mM. También, se encontró la concentración de H_2O_2 que permite alcanzar una DQO que cumple con la norma legal actual para vertimientos, esta está entre 10 y 35 mM. El consumo de H_2O_2 que corresponde a las condiciones óptimas de oxidación de cianuro está entre 7 y 12% y el correspondiente para la remoción de DQO está alrededor de 19%.

En el sistema *H_2O_2/Cu/UV con $[Cu^{+2}]$ variable entre 1 y 12 mg/L*, se encontró que para concentraciones menores a 400 mg/L de CN^- es posible alcanzar el 99% de su oxidación empleando una concentración de Cu^{+2} de 6.5 mg/L y un rango de concentración inicial óptima de H_2O_2 que está entre 35 y 82 mM. La concentración de H_2O_2 que permite alcanzar una DQO que cumple con la norma legal actual para vertimientos, esta está

entre 10 y 29 mM. El consumo de H_2O_2 que corresponde a las condiciones óptimas de oxidación de cianuro está entre el 25 y 29%. Para la remoción de DQO está entre el 17 y 27%.

En el sistema *H_2O_2/TiO_2/Cu/UV*, se encontró que para concentraciones menores a 160 mg/L de CN^- es posible alcanzar el 98% de su oxidación empleando una concentración de Cu^{+2} de 1 mg/L y un rango de concentración inicial óptima de H_2O_2 que está entre 67 y 85 mM. La concentración de H_2O_2 que permite alcanzar una DQO que cumple con la norma legal actual para vertimientos, esta está entre 23 y 42 mM. El consumo de H_2O_2 que corresponde a las condiciones óptimas de oxidación de cianuro está entre 7 y 15%. Para la remoción de DQO está entre el 45 y 32%.

En los sistemas de oxidación, la concentración óptima de H_2O_2 para la remoción de DQO no coincide con la óptima para la oxidación de 99% de cianuro. Sin embargo, la aplicación de la concentración óptima de H_2O_2 para alcanzar este 99% de oxidación de cianuro, permite valores de DQO residuales mucho menores que los regidos por la norma en la solución final de reacción.

El mejor sistema fotocatalítico en términos de oxidación de cianuro y concentración requerida de H_2O_2 fue el homogéneo con concentración de Cu^{+2} igual a 6.5 mg/L ya que permitió oxidar completamente el cianuro en soluciones más concentradas y con menor concentración inicial de H_2O_2. Sin embargo, esta concentración de Cu^{+2} es mayor a la que rige la legislación y se debe tener en cuenta una posible etapa posterior de remoción del Cu^{+2} en exceso. En cuanto a remoción de DQO y consumo de H_2O_2 las diferencias no se consideran significativas.

La oxidación fotocatálitica de cianuro mediante los procesos de fotocatálisis homogénea y heterogénea siguió una ley de velocidad de primer orden. Sin embargo, para el proceso de fotocatálisis heterogénea también fue adecuada la ley de tipo Langmuir-Hinshelwood. La concentración de otros componentes que se siguieron a lo largo del tiempo de reacción se pudo ajustar de forma satisfactoria a leyes de velocidad de tipo ley de potencias. Una tabla resumen permite comparar los resultados obtenidos:

i	H_2O_2/Cu/UV, [Cu^{+2}] = 1 mg/L			H_2O_2/Cu/UV, [Cu^{+2}] = 6.5 mg/L		
	k [min^{-1}]	α	M (%)	k [min^{-1}]	α	M (%)
CN^-	$1.63x10^{-2} \pm 1.24x10^{-3}$	1	5.2	$2.63x10^{-2} \pm 1.59x10^{-3}$	1	8.8
H_2O_2	$0.127 \pm 1.15x10^{-2}$ [a]	0	0.9	$0.142 \pm 2.69x10^{-2}$ [a]	0	3.6
DQO	$6.84x10^{-3} \pm 8.96x10^{-4}$	1	4.4	$9.00x10^{-3} \pm 1.54x10^{-3}$	1	7.3
COT	$1.66x10^{-2} \pm 1.21x10^{-3}$	1	6.5	$2.65x10^{-2} \pm 3.34x10^{-3}$	1	11.6
OCN^-	$k=1.63x10^{-2}$ $k_1=5.0x10^{-3} \pm 9.0x10^{-4}$	1	3.6	$k=1.80x10^{-2} \pm 2.04x10^{-3}$ $k_1=8.16x10^{-3} \pm 1.02x10^{-3}$	1	1.8
NH_3	5.541 ± 13.03 [b]	-1.78 ± 1.97	5.9	0.708 ± 0.09 [d]	-0.72 ± 0.10	8.4
NO_3^-	0.441 ± 0.39 [c]	-0.19 ± 1.97	4.5	$6.35x10^2 \pm 8.38\ x10^3$ [e]	-1.79 ± 0.99	3.0

a=$mM \cdot min^{-1}$. b=$(L/mg)^{-2.78} \cdot min^{-1}$. c=$(L/mg)^{-1.19} \cdot min^{-1}$. d=$(L/mg)^{-1.72}$. e=$(L/mg)^{-2.79}$.

i	$H_2O_2/TiO_2/Cu/UV$		
	k [min^{-1}]	α	M (%)
CN^-	$2.15x10^{-2} \pm 1.90x10^{-3}$	1	10.5
H_2O_2	$0.031 \pm 5.60x10^{-3}$ [a]	0	0.5
DQO	$7.28x10^{-3} \pm 1.18x10^{-3}$	1	6.7
COT	$1.18x10^{-2} \pm 1.13x10^{-3}$	1	6.1
OCN^-	$k=4.70x10^{-2} \pm 8.40x10^{-3}$ $k_1=7.71\ x10^{-4} \pm 5.59x10^{-4}$	1	2.7
NH_3	$3.57x10^{-2} \pm 1.20x10^{-3}$ [b]	0.41±0.15	9.0
NO_3^-	0.157±0.97 [c]	-1.09±0.15	9.0

a=mM·min^{-1}. b=$(L/mg)^{0.59}$·min^{-1}. c=$(L/mg)^{-2.09}$·min^{-1}.

En general, la constante específica de velocidad para CN^-, DQO y COT fue mayor para el proceso homogéneo con concentración de Cu^{+2} de 6.5 mg/L. Esto se atribuyó al efecto catalítico del cobre sobre la oxidación fotocatalítica de cianuro. En cada proceso, la velocidad de consumo H_2O_2 fue independiente de su concentración. La menor constante de velocidad se obtuvo en el proceso heterogéneo dónde se consideró que la turbidez causada por presencia de TiO_2 disminuyó la absorción de radiación UV por parte de H_2O_2. Por ende, su reacción con cianuro y descomposición en radicales y en agua se vio disminuida.

El avance de las reacciones de oxidación de cianuro y cianato a sales inorgánicas fue evidenciado mediante el seguimiento del OCN^-, NH_3, NO_3^-, COT, DQO. Aunque no se alcanzó la mineralización completa, la disminución de DQO y COT fue alta. Para el proceso homogéneo con [Cu^{+2}], se removió aproximadamente el 72 y 95% de DQO y COT, respectivamente; mientras que, para el proceso heterogéneo, se removió cerca del 55 y 75% de DQO y COT, respectivamente.

La relación DQO/COT contempló una correlación lineal constante con pendiente igual a 1.54±0.01 mg O_2/mg C para los procesos de oxidación fotocatalítica homogénea y otra igual a 2.24 mg O_2/mg C para el proceso fotocatalítico heterogéneo. Esto indicó una mayor relación de materia oxidable nitrogenada a carbonácea en el proceso heterogéneo (v.g. mayor concentración de NO_2^-) y se reflejó de manera notoria en el bajo valor del porcentaje de cianuro que se logró oxidar hasta NO_3^-.

El tratamiento del cianuro contenido en un agua residual industrial del proceso de cianuración de oro fue realizado mediante tratamiento fisicoquímico, oxidación electroquímica y fotocatálisis homogénea (H_2O_2/UV), respectivamente. El tratamiento fisicoquímico permitió eliminar la interferencia causada por sólidos para los procesos de oxidación (disminuyendo la turbidez a solo 4.8 NTU), posteriormente, la oxidación electroquímica disminuyó la concentración de cianuro hasta 395 mg/L. Finalmente, el proceso de fotocatálisis homogénea permitió oxidar completamente el cianuro (99.5% de oxidación). Con la combinación de estos procesos se pudo alcanzar una concentración de cianuro residual que cumple con la norma legal actual colombiana. La velocidad de

oxidación de cianuro siguió una cinética de primer orden. Esta se vio favorecida por la concentración de cobre contenida en el agua residual y el tiempo de reacción requerido fue mucho menor al esperado (45 min.).

5. Conclusiones generales y perspectivas

5.1 Conclusiones generales

Para plantear una alternativa de solución a la problemática actual de vertimientos contaminados con cianuro, generados por parte de la industria minera aurífera, se realizó una revisión del estado del arte de los métodos que se han usado convencionalmente y de los que están siendo estudiados en la actualidad. De consideraciones operativas, económicas y ambientales se seleccionaron los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) como tema de estudio. Entre ellos, específicamente los PAOs de H_2O_2/Cu/UV y H_2O_2/TiO_2/UV.

A partir de la revisión bibliográfica, incluyendo la norma legal colombiana, y de la caracterización de un agua residual de una industria minera regional, se seleccionaron las condiciones de operación de los PAOs. Esta caracterización permitió, adicionalmente, conocer el proceso de obtención de oro: desde el ingreso de mineral hasta la disposición final de vertimientos. Mediante los métodos estándar, se cuantificó la concentración real de cianuro (*ca.* 2000 mg/L) y de otras sustancias presentes en el vertimiento que pueden interferir en los PAOs aplicados, pero que además son reguladas por la norma legal colombiana (DQO > 3700 mg O_2/L).

Una serie de experimentos preliminares, con soluciones sintéticas de cianuro, permitió analizar el efecto de cada uno de los parámetros más importantes sobre el desempeño del PAOs. El uso de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, y dióxido de titanio (TiO_2) evidenció la oxidación cianuro en sustancias mucho menos tóxicas. La presencia de una sal de Cu^{+2} aumentó notablemente la eficiencia del proceso. Inclusive, esta última mejoró aún más con el uso de radiación UV.

En el sistema *H_2O_2/Cu/UV, con [Cu^{+2}] = 1 mg/L*, concentración de limite en la norma legal colombiana, se encontró que para concentraciones iniciales de CN^- menores a 225 mg/L, es posible alcanzar el 99% de remoción de cianuro, con un rango de concentración inicial óptima de H_2O_2 que está entre 49 y 78 mM. Sin embargo, el uso de una concentración de Cu^{+2} mayor, 6.5 mg/L, permitió alcanzar el mismo 99% de oxidación pero para concentraciones mayores de cianuro (400 mg CN^-/L) y un rango de

concentración inicial óptima de H_2O_2 que está entre 35 y 82 mM. La adición de 0.05 g TiO_2/L permitió alcanzar el 98% de oxidación para concentraciones menores a 160 mg/L de CN^- y un rango de concentración inicial óptima de H_2O_2 que está entre 67 y 85 mM. La remoción de DQO y el consumo de H_2O_2 también se siguieron en estos procesos: la primera estuvo entre el 58 y el 80%, permitiendo siempre un valor de DQO en el efluente menor al límite regido por la norma; mientras que el segundo estuvo entre el 7 y el 29%.

Se evidenció el avance de las reacciones de oxidación de cianuro y cianato a sales inorgánicas mediante el seguimiento de DQO, COT y de la concentración de cianato, amonio y nitrato durante el tiempo de reacción. La velocidad de oxidación fue de primer orden con respecto a la concentración de CN^-, DQO y COT. Aunque no se alcanzó la mineralización completa, la disminución de DQO y COT fue alta. Para el proceso homogéneo con $[Cu^{+2}]$ = 6.5 mg/L, se removió *ca.* 72 y 95% de DQO y COT, respectivamente.

Finalmente, a las condiciones optimizadas determinadas previamente, se aplicaron los PAOs para el tratamiento del cianuro contenido en un agua residual industrial (**real**). Previamente, se incluyó tratamiento fisicoquímico, oxidación electroquímica y fotocatálisis homogénea (H_2O_2/UV). El tratamiento fisicoquímico permitió eliminar la interferencia causada por sólidos para los procesos de oxidación, posteriormente, la oxidación electroquímica disminuyó la concentración de cianuro hasta 395 mg/L. Finalmente, el proceso de fotocatálisis homogénea permitió oxidar completamente el cianuro (99.5% de oxidación). De esta manera, se determinaron condiciones que permiten que los vertimientos de los procesos de obtención de oro por cianuración cumplan con la norma legal actual colombiana.

5.2 Perspectivas

De los resultados obtenidos en este trabajo, se vislumbra inicialmente analizar el escalado del proceso oxidativo (*v.g.*, aumentando el volumen de las soluciones contaminadas) y evaluar la efectividad de usar radiación solar (lo cual ya ha sido reportado en la literatura).

Con el fin de obtener un agua residual que se pueda disponer al medio ambiente sin problemas de contaminación, se entrevé la aplicación de etapas de precipitación de los metales pesados caracterizados, principalmente cobre y zinc, que se encuentran en concentraciones elevadas.

Anexo A: Guía de muestreo detallada

A.1 Aislamiento de materiales y equipos

De acuerdo a la variables que van a medirse en campo y laboratorio, se requiere una lista general de implementos a transportar al sitio. Esto se hizo con base en la guía de monitoreo de vertimientos del IDEAM y simulacros hechos en el laboratorio. Una lista de chequeo de material se presenta en la tabla A.1.

Tabla A.1. Lista de chequeo de material para transportar a campo.

Formato de captura de datos	Probeta graduada de 1 L
Balde plástico de 10 L	Medidor de pH y buffers
Varilla para homogenizar	Papel indicador
Termómetro	Conductivímetro
Frasco lavador con agua destilada	Bolsas con hielo
Nevera de icopor	Cinta pegante
Papel absorbente	Lapicero tinta indeleble
Etiquetas	Cronómetro
Cinta métrica	Guantes
Tabla portapapeles	2 peras de succión
2 pipetas graduadas de 10 mL	3 pipetas de 1 mL
3 pipetas graduadas de 1 mL	2 beaker de plástico de 1 L
Agentes persevantes	2 beaker de plástico de 2 L
Protección y seguridad personal:	Caja de papel filtro
Gafas de seguridad	
Guantes de nitrilo	
Botas de caucho	

Los implementos que se mencionan en la tabla A.1 se deben tener listos para ser llevados al sitio de muestreo. Estos se consideran como herramienta para la adecuación de la muestra, su preservación, y el llenado de botellas. Los materiales que se requieren para contener cada una de las muestras de los análisis se enlistan en la tabla A.2.

Tabla A.2. Recipientes requeridos para los análisis de la tabla 3.2.

Frasco de polietileno de 1 L	3	Frasco de vidrio boca ancha	1
Frasco de vidrio de 0.5 L	2	Frasco de polietileno de 0.5 L	2
Frasco winkler	2	Frasco de polietileno de 1.5 L	1

Los recipientes que se enlistan en la tabla A.2 se deben lavar antes de contener las muestras, el tipo de lavado depende del tipo de análisis al que está destinada la muestra que va a contener. Las recomendaciones de lavado se presentan en la tabla A.3.

La calibración de los equipos que se consideren necesarios se hacen en campo, los medidores que se requieren inicialmente son sencillos, medidor de pH y conductivímetro.

Tabla A.3 Lavado de recipientes antes del muestreo.

Análisis –Material del recipiente	Pretratamiento	Detergente	Observación	Enjuague
Metales y dureza –Vidrio	Agua de grifo	Biodegradable neutro al 5%	Llenar con HNO_3 al 10% (30 min)	Agua destilada
Cianuro -Polietileno				
Grasas y aceites –Vidrio	NaOH 10% (15 min) -HNO_3 10% (15 min)			
DQO, NO_2^-, NO_3^- -Polietileno	Agua de grifo		Llenar con H_2SO_4 al 10% (30 min)	
Sulfuros –Polietileno				
OD –Vidrio				
Sólidos y turbidez –Polietileno				

A.2 Toma de muestras

A la hora de tomar la muestra se debe tener a mano lo recipientes listos para ser llenados, la nevera para garantizar las condiciones de temperatura y oscuridad y los persevantes para cada analito. Es necesario tomar la muestra en un balde, dentro del cual se sumergen los sensores de cada equipo.

La preservación que se debe hacer a cada analito se definió de acuerdo a lo reportado en la literatura (APHA, 2005) y se describe a continuación.

Cianuro

Se debe hacer prueba cualitativa de cloro y sulfuros. El cloro descompone la mayoría del cianuro y los productos oxidados de sulfuro convierten el cianuro en tiocianato. Se debe verter algunos mL de muestra en un beaker de 1L y hacer las respectivas pruebas. Se coloca una gota de muestra sobre una tira de papel de yoduro potásico y almidón humedecido previamente en buffer de acetato. Un color azul-purpura indica la presencia de *agentes oxidantes*. Para cloro residual en concentraciones inferiores a 2 mg/L añadir

pequeñas porciones de solución de arsenito de sodio $NaAsO_2$ 0.1 g/L. Después de cada adición repetir prueba cualitativa hasta resultado negativo.

Para identificar presencia de *sulfuros* se coloca una gota de la muestra sobre papel de acetato de plomo previamente humedecido con buffer de acetato. El oscurecimiento del papel indica la presencia de sulfuros. Añadir acetato de plomo 20% (p/v) e ir haciendo prueba cualitativa después de cada adición.

Después de eliminar cloro y sulfuro, se debe filtrar la muestra a un beaker de 2L. Posteriormente, agregar NaOH concentrado hasta que el pH sea mayor a 12. Se recomienda que el volumen de este NaOH no sea superior al 0.5% de la muestra. En esta caso, no superior a 5 mL.

Para eliminar posibles interferencias por aldehídos se adicionan 2 mL de solución de Etilendiamina 3.5% por cada 100 mL de muestra. En total, se adicionan 20 mL. Finalmente, el contenido del beaker se envasa en un frasco de polietileno de 1 L, se cierra y se refrigera a 4°C y en condiciones de oscuridad. Marcar con M (Muestra). Este procedimiento se hace por duplicado. Con una muestra de cianuro llevada desde el laboratorio se hace una dilución en 1L de agua destilada y se envasa una muestra a las mismas condiciones que los dos anteriores (testigo).

Oxígeno disuelto,
Llenar la botella winkler con muestra, adicionar 1 mL de sulfato de manganeso, 1 mL de álcali yoduro-nitruro y tapar. Mezclar vigorosamente y almacenar.

Metales y dureza,
Tomar 0.5 L de muestra y agregar ácido nítrico concentrado hasta pH<2. Llenar botella de 0.5 L de vidrio con esta muestra. Refrigerar a 4°C.

Grasas y aceites,
En un beaker de 2 L adicionar 1 L de muestra. Agregar ácido clorhídrico concentrado hasta pH<2. Envasar muestra en frasco de boca ancha de vidrio y refrigerar a 4°C.

DQO, NO_2^-, NO_3^-,
En un beaker de 1 L adicionar 0.5 L de muestra. Agregar ácido sulfúrico concentrado hasta pH<2. Envasar muestra en frasco de vidrio y refrigerar a 4°C.

Sulfuros,
En un beaker de 1 L agregar 0.5 L de muestra. Agregar 4 gotas de acetato de zinc 2N por cada 100 mL de muestra. Agregar NaOH concentrado hasta pH>9. Envasar muestra en frasco de vidrio y refrigerar a 4°C.

Sólidos y turbidez,
Llenar directamente el frasco de polietileno de 1.5 L. Almacenar en oscuridad.

Tabla A.4 Lista de reactivos requerida para muestreo en campo.

Reactivo	Concentración	Unidad	Volumen [mL]
Tampón Acetato	4	pH	50
Arsenito de Sodio	0.1	g/L	100
Papel de Almidón de KI	-	-	-
Papel de Acetato de Plomo	-	-	-
Acetato de plomo	0.1	g/L	20
Sodio Hidróxido	15	M	20
Etilendiamina	3.5	%(p/p)	50
Sulfato de Manganeso	364	g($MnSO_4.H_2O$)/L	10
KI	-	-	10
NaN_3	-	-	
Ácido Nítrico	14.6	M	20
Ácido Clorhídrico	12	M	25
Ácido Sulfúrico	18.4	M	15
Acetato de Zinc	2	N	20

Los reactivos necesarios para llevar a cabo el procedimiento anterior se en listan en la tabla A.4. Estos se deben preparar en el laboratorio y tener listos a la hora del llenado de botellas.

A.3 Llenado de botellas

Las botellas se deben purgar dos o tres veces con muestra antes de ser llenadas. Debe de quedar un espacio de aproximadamente 2 cm de cuello de botella sin llenar por seguridad. Esto para evitar posibles rupturas debido a cambios de temperatura y presión. El persevante se agrega una vez llena la botella. El posterior enfriamiento a 4°C debe evitar la congelación de la muestra.

A.4 Medidas de seguridad

Las medidas de seguridad personal incluyen gafas de seguridad, guantes, bata y botas. Para el presente plan de muestreo se hizo verificación previa de las condiciones de seguridad industrial, de salubridad y del orden público del lugar.

A.5 Formato para captura de datos de muestreo

Nombre de la Empresa: _____ Sitio de muestreo: _____
Representante legal: _____ Nombre de quien muestrea: _____
Fecha del muestreo (dd/mm/aaaa) __ __/ __ __/ __ __ __ __ Hora (hh:mm) __ __ : __ __ am/pm

OD Winkler Vol. Alícuota 1: _____ml Vol. Alícuota 2: _____ml

Mediciones In Situ	
Parámetro	Valor
Volumen, L	
Tiempo, s	
Caudal L/s	
Temperatura, °C	
pH	
Conductividad, $\mu S/cm$	

Análisis a realizar en laboratorio

	DQO	Grasas y aceites	S. Sedimentables	S. Suspendidos	Cianuros	Sulfuros	Cobre	Mercurio	Níquel	Plata	Turbidez	Dureza	Cadmio	Nitritos	Nitratos
Muestra															
Réplica															
Blanco															
Testigo															
Adicionado															

Testigo: Solución de concentración conocida preparada en el laboratorio. Sirve para verificar las condiciones de preservación y almacenamiento.
Blanco: sistema físico que no contiene muestra real pero debe ser sometido a las mismas condiciones de muestro y almacenamiento.
Adicionado: muestra a la que se le agrega una cantidad conocida de analito.
Réplica: se toma una muestra adicional en otra botella con las mismas condiciones.

Submuestra		**Recipiente**		**Preservación**
Código	**Nombre**	**Material**	**Lavado**	**(Refrigeración y …)**
21-25	… en Plástico o vidrio	P o V	Sin ácido	Si
31-35	…en Vidrio	Vidrio	HCl	Si
61-65	…en P o V, pH<2, con HNO_3	Plástico	HNO_3	pH<2, con HNO_3
71-75	…en P o V, pH<2, con H_2SO_4	Plástico	H_2SO_4	pH<2, con H_2SO_4
81-85	…en P o V, pH>12, con NaOH	Plástico	Sin ácido	pH>12, con NaOH
101-105	…en P o V, pH>9, con NaOH o AcOzn	Plástico	Sin ácido	AcOZn (10-30 gotas) y pH<9 NaOH
121-125	…en Vidrio pH<2 en HCl	V de boca ancha	HCl	pH<2 en Hcl o H_2SO_4
171-175	…en Vidrio, $K_2Cr_2O_7$, en HNO_3	Vidrio	HNO_3	1ml de $K_2Cr_2O_7$ en HNO_3

A.6 Formato para etiqueta de botellas

Análisis:	
Fecha:	dd/mm/aa
Hora:	HH/MM: am/pm
Sitio :	
Agentes Persevantes:	
Observaciones:	

Bibliografía

Adeyinka, J.S., Rim-Rukeh, A. Effect of hydrogen peroxide on industrial wastewater effluents: a case study of Warri refining and petrochemical industry. Environmental Monitoring and Assessment. 59, 249–256, 1999.

Akcil, A. Destruction of cyanide in gold mill effluents: Biological versus chemical treatments. Biotechnology Advances 21, 501–511. 2003.

Alonso-González, O., Nava-Alonso, F., Jimenez-Velasco, C., Uribe-Salas, A. Copper cyanide removal by precipitation with quaternary ammonium salts. Minerals Engineering. 42, 43–49. 2013.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today. 53, 51–59. 1999.

APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. Washington, DC. 2005.

Apollo, S., Maurice, O., Aoyi, O. UV/H_2O_2/TiO_2/Zeolite hybrid system for treatment of molasses wastewater. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 33(2), 107-117. 2014.

Ardila, A.N., Reyes, J., Arriola, E., Hernández, J. Photocatalytic removal of COD, BOD and TOC from pharmaceutical industry effluents. Revista Politécnica. 8(15), 9-17. 2012.

Augugliaro, V., Loddo, V., Marc, G., Palmisano, L. Photocatalytic Oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. Journal of Catalysis. 166, 272-283. 1997.

Barakat, M. A. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO_2–solution interface. Journal of Colloid and Interface Science 291, 345–352. 2005.

Barakat, M., Chen, Y., Huang, C.P. Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated TiO_2 catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 53, 13–20. 2004.

Bozzi, A., Guasaquillo, I., Kiwi, J. Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO_2 photo-catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 51, 203–211. 2004.

Brieva, R. Determinación del rendimiento cuántico y de tiempos de vida media de fluorescencia en sustancias colorantes con aplicación como fuentes láser. Universidad Industrial de Santander. 2011.

Butler, E.C, Davis, A.P. Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 70, 273-283. 1993.

Buxton, G. V, Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals

(OH/O⁻) in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data 17, 513–886. 1988.

Canavos, G.C., Applied probability and statistical methods, 1st ed. Little Brown, Boston. 1984.

Carrillo, L., Gómez, M. Recopilación, evaluación y análisis de la información para el programa de control de vertimientos industriales con descarga al alcantarillado para el municipio de Bucaramanga. Universidad Pontificia Bolivariana. 2008.

CCX. Sector de Minería en Colombia. [Citado 20-08-2015]. Disponible en http://www.ccx.com.co/es/nuestrosnegocios/Pages/sector-mineria-colombia.aspx.

Chiang, K., Amal, R., Tran, T. Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 193, 285–297. 2003.

Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Water research 44, 2997–3027. 2010.

Christison, T., Borbra, B., Rohrer, J. Determination of Total Cyanide in Municipal Wastewater and Drinking Water Using Ion-Exclusion Chromatography with Pulsed Amperometric Detection (ICE-PAD). Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA. 2015.

Clavijo Diaz, A., 2002. Fundamentos de química analítica -Equilibrio iónico y análisis cuantitativo, 1ra ed. UNILIBROS, Bogotá.

Colombia. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible. Decreto No. 1076 (26, mayo, 2015). Por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible. Cap. 3, Sec. 1, Art. 2.2.3.3.1.8. Bogotá D.C. El ministerio. 2015.

Colombia. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible. Resolución No. 0631 (17, marzo, 2015). Por el cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá D.C. El ministerio. 2015.

Dabrowsky, B., Hupka, J., Zurawska, M., Miller, J.D. Laboratory and pilot scale photodegradation of cyanide–containing wastewaters. Physicochemical Problems of Mineral Processing 39, 229–248. 2005.

Dabrowsky, B., Zaleska, A., Janczarek, M., Hupka, J., Miller, J.D. Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO_2 catalyst. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 151, 201–205. 2002.

De, A.K., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Dutta, B.K. Estimation of OH• radical reaction rate constant for phenol using UV/H_2O_2 photo oxidation. Journal of Hazardous Materials. 64, 91–104. 1999.

Delgado, J.A., Ortiz, J.A. Estudio del proceso de neutralización de cianuro presente en los residuos del proceso de lixiviación de minerales auríferos en el distrito minero de Vetas y California. Universidad Industrial de Santander. 2009.

Dixit, A., Mungray, A.K., Chakraborty, M. Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H_2O_2/TiO_2 Process: A Kinetic Study. International Journal of Chemical Engineering and Applications. 1(3), 247-250. 2010.

Do, S.H., Batchelor, B., Lee, H.K., Kong, S.H. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism. Chemosphere 75, 8–12. 2009.

Dobrosz-Gomez, I., Gómez-García, M.A., López Zamora S.M., GilPavas E., Bojarska. J., Kozanecki, M., Rynkowski, J.M. Transition metal loaded TiO_2 for phenol photo-degradation. Comptes Rendue Chimie. 18, 1170–1182. 2015.

Domènech X., Jardim W. F., Litter M. I. Capitulo 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Texto colectivo: Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Red CYTED VIII-G. 2001.

Dorin, I., Diaconescu, C., Topor, D. I. The role of mining in national economies. International Journal of Academic Research in Accounting, Finance and Management Sciences. 4(3), 155-160. 2014.

Dzombak, D.A., Gosh, R.S., Wong-Chong, G.W. Cyanide in water and soil: Chemistry, risk and management, 1st ed. Taylor and Francis Group, Florida. 2006.

El-Sheik M.A., Ramadan, M.A., El-Shafie, A. Photo-oxidation of rice starch. Part I: Using hydrogen peroxide. Carbohydrate Polymers 80, 266–269. 2010.

Emilio, C. a., Jardim, W.F., Litter, M.I., Mansilla, H.D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT) comparison with solar photo-fenton treatment. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 151, 121–127. 2002.

EPA, 2015. Hydrogen peroxide [citado 06-10-2015]. Disponible en http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?treatmentProcessId=-1234021623.

Fajardo, J.A., Burbano. D.C., Burbano, E.J., Apraez, N.J. Rosero, M. Estudio de métodos químicos de remoción de cianuro presente en residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro de veta en el departamento de Nariño. Revista Luna Azul. 31, 8-16. 2010.

Falconi, F.D. Diseño de un sistema de gestión integral de aguas residuales industriales generadas por el proceso de explotación minera en el proyecto corazón, cantón cotacachi. Universidad Central del Ecuador. Vol. 31: 8-16. 2012.

Farrokhi, M., Yang, J.-K., Lee, S.-M., Shirzad, M. Effect of organic matter on cyanide removal by illuminated titanium dioxide or zinc oxide nanoparticles. Journal of environmental health science & engineering 11:23. 2013.

Fernández, B. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. Universidad de Oviedo. 2007.

Fisher, R.B., Peters, D.G. A brief introduction to quantitative chemical analysis, 1st ed. W. B. Sawnders Company, Philadelphia. 1969.

Fogler, H.S. Elements of chemical reaction engineering, 3rd ed. Prentice-Hall, Inc., New Jersey. 1999.

Ford, J., Hernandez, R., Zappi, M. Bench-Scale Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Treatment of a Cyanide-Contaminated Wastewater from an Engine Manufacturing Facility. Environmental progress. 25(1), 32-38.2005

Freeman, H.M. Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, 1st ed. McGraw-Hill, New York. 1989.

Fuentes, F., Massol, A. Manual de Laboratorios: Ecología de Microorganismos. [Citado 12-10-2015]. Disponible en < http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p1-intro.pdf>.

Gaviria A., Meza L. Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas. Dyna. 149, 31-44. 2006.

Giannakis, S., Gamarra, F.A., Grandjean, D., Magnet, A., De Alencastro, L., Pulgarin, C. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent

organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. Water Research. 84, 295-306. 2015.

Gilpavas, E., Camargo, P.A., Castro, C., Pineda, T.F. Oxidación fotocatalítica de cianuro, 1st ed. Universidad Eafit, Medellin. 2005.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone science and technology 9, 335–352. 1987.

Gomez, P. Degradación de cianuro mediante oxidación química en efluentes industriales. Universidad de Oviedo. 2012.

Gonçalves, J.E., Filho, U.P., Franco, D.W., Gushikem, Y. Adsorption of hidrogen peroxide on the surface of silica – titania mixed oxide obtained by the sol-gel processing method. Eclética Química. 32(2), 41-45. 2007.

Gonzalez, M.C., Hashem, T.M., Jakob, L., Braun, A.M. Oxidative degradation of nitrogen-containing organic compounds: vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of aqueous solutions of 3-amino 5-methylisoxazole. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 351, 92–97. 1995.

Griffiths, A., Knorre, H., Gos, S., Higgins, R. The detoxification of gold-mill tailings with hydrogen peroxide. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 87(9), 279-283. 1987.

Gujarati, D., Porter, D. Basic econometrics. 5th Ed. Mc-Graw Hill. México. 2009.

Gurol, M., Holden T. The effect of copper and iron complexation on removal of cyanide by ozone. Industrial and Engineering Chemistry Research. 27, 1157-1162. 1988.

Haber, F., Weiss, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. The Royal Society of Chemistry. 147 (861), 332–353. 1934.

Hassan, M., Zhao, Y., Xie, B. Employing TiO_2 photocatalysis to deal with landfill leachate: current status and development. Chemical Engineering Journal. 285, 264–275. 2015.

Hofman-Caris, C.H., Beerendonk, E.F. New concepts of UV/H_2O_2 oxidation. Watercycle Research Institute. Nieuwegein. 2011.

HORIBA Instruments, I. Isoelectric point determination. Irvine. 2011.

Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management 13, 361–377. 1993.

Ibhadon, A., Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. Catalysts 3, 189–218. 2013.

IDEAM. Guía para el monitoreo de vertimientos, aguas superficiales y subterráneas. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, Colombia. 2004.

IDEAM. Instructivo para la toma de muestras de aguas residuales. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, Colombia. 2007.

Johnson, C.A. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. Applied Geochemistry. 57, 194-205. 2015.

Karunakaran, C., Gomathisankar, P., Manikandan, G. Solar photocatalytic detoxification of cyanide by different forms of TiO_2. Korean Journal of Chemical Engineering. 28, 1214–1220. 2011.

Khodadadi, A, Abdolahi M., Teimoury, P. Detoxification of cyanide in gold processing wastewater by hydrogen peroxide. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2(3), 177–182. 2005.

Kim, S.H., Lee, S.W., Lee, G.M., Lee, B.T., Yun, S.T., Kim, S.O. Monitoring of TiO_2-catalytic UV-LED photo-oxidation of cyanide contained in mine wastewater and leachate. Chemosphere. 143, 106-114. 2016.

Kitis, M., Karakaya, E., Yigita, N., Civelekoglu, G., Akcil, A. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. Water Research 39, 1652–1662. 2005.

Kumar, B.N., Anjaneyulu, Y., Himabindu, V. Comparative studies of degradation of dye intermediate (H-acid) using TiO_2/UV/H_2O_2 and Photo-Fenton process. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 3(2), 718-731. 2011.

Kuyucak, N., Akcil, A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. Minerals Engineering 50, 13–29. 2013.

KWR (Watercycle Research Institute). New concepts of UV/H_2O_2 oxidation. Project number: B111.604. Nieuwegein. 2011.

La Patria, Colprensa. 10 especies amenazadas por la minería ilegal en Colombia. Manizales. 07 de Junio, 2015. Disponible en <http://www.lapatria.com/ nacional/10-especies-amenazadas-por-la-mineria-ilegal-en-colombia-198740>

Lam, A.Y., Li, V.O. Chemical reaction optimization: a tutorial. Memetic Computing. 4, 3-17. 2012.

Lara M., F. Procesos de cianuración. Informe técnico. Agencia Suiza para el desarrollo de la cooperación –COSUDE. 2002.

Lee, J.D. Concise Inorganic Chemistry.5th ed. Blackwell Science. UK. 2002.

Lee, S.G., Lee, S., Lee, H.-I. Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN^- as a hole scavenger. Applied Catalysis A: General. 207, 173–181. 2001.

Li, X., Chen, C., Zhao, J. Mechanism of photodecomposition of H_2O_2 on TiO_2 surfaces under visible light irradiation. Langmuir. 17, 4118-4122. 2001.

Londoño, A., Giraldo, G.I., Gutierrez, Á.A. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua, 1ra ed. Editorial Blanecolor Ltda, Manizales. 2010.

López, S.M. Synthesis and characterization of modified TiO_2 for photo-treatment of wastewater with visible light. Universidad Nacional de Colombia. 2013.

Lötter, N. Cyanide volatilisation from gold leaching operations and tailing storage facilities. University of Pretoria. 2005.

Lu, J., Dreisinger, D.B., Cooper, W.C. Thermodynamics of the aqueous copper–cyanide system. Hydrometallurgy 66, 23–36. 2002.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview 37, 1–15. 2002.

Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J.C. Tyagi, D.K. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H_2O_2 process. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 80(1), 13–19. 2005.

Marugán, J., van Grieken, R., Cassano, A.E., Alfano, O.M. Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO_2 and silica-supported TiO_2 suspensions. Catalysis Today 144, 87–93. 2009.

Mendez, D.M. Procesos hidrometalúrgicos en la minería de oro, plata, cobre y uranio, Universidad de Sonora, México, 2009.

Miller, J.N., Miller, J.C. Statistics and Chemometrics for analytical chemistry. 4th Ed. Pearson Education Limited. Madrid. 2000.

Ministerio de minas y energía. Anuario Estadístico Minero Colombiano 2009. Bogotá D.C. [Citado 10-09-2015]. Disponible *http://www.simco.gov.co/Portals/0/Otros/DOC_SP.pdf*.

Ministerio de minas y energía. Así es la minería. Bogotá D.C. [Citado 20-08-2015]. Disponible en http://www.simco.gov.co/Portals/0/archivos/Cartilla_Mineria.pdf.

Ministerio de minas y energía. Memorias al congreso de la república 2014-2015: Anexo minas. [Citado 10-09-2015]. Bogotá D.C. Disponible en <*https://www.minminas.gov.co/ documents/10180/6102055/C-ANEXO_Minas2015.pdf/12ae227f-5a08-4c1f-b9ac-721533 e11f07*>.

Minitab. Soporte en línea. [Consultado 22 marzo 2016]. Disponible en <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/ factorial-design-plots/what-is-a-pareto-chart-of-effects/ >.

Miranda, S., Suarez, J. Cianuración del mineral de oro en el callao. Latin American Journal of Metallurgy and Materials. 3(2), 118-132. 1983.

Mittal, S.K., Ratra, R.K. Toxic effect of metal ions on biochemical oxygen demand. Water Research. 34(1), 147-152. 2000.

Mitchell, C. J., Evans, E. J., Styles, M. T. A review of gold particle-size and recovery methods –Technical report WC/97/14. British Geological Survey. 1997

Monteagudo, J.M., Rodríguez, L., Villaseñor, J. Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 79, 117-125. 2004.

Montgomery, D. Design and analysis of experiments. 5th Ed. Wiley and Sons, Hoboken. New Jersey. 2005.

Mudliar, R., Umare, S.S., Ramteke, D.S., Wate, S.R. Energy efficient-advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater. Journal of Hazardous Materials 164, 1474–1479. 2009.

Naumczyk, J., Bogacki, J., Marcinowski, P., Kowalik, P. Cosmetic wastewater treatment by coagulation and advanced oxidation processes. Environmental Technology. 35(5), 541-548. 2014.

Nollet, L.M., De Gelder, L.S. (Eds.). Handbook of water analysis, 1st ed. Marcel Dekker, Inc, New York. 2000.

Olivero-Verbel, J. Efectos de la minería en Colombia sobre la salud humana. Unidad de Planeación Minero Energética (UPME). [Citado 20 de agosto de 2015]. Disponible en*:* http://www1.upme.gov.co/sites/default/files/forum_topic/3655/files/efectos_mineria_colombia_sobre_salud_ humana. pdf.

Ozawa, T., Hanaki, A. The first ESR spin-trapping evidence for the formation of hydroxyl radical from the reaction of copper(ii) complex with hydrogen peroxide in aqueous solution. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 9(1), 330-332. 1991.

Pak, D., Chang, W. Oxidation of aqueous cyanide solution using hydrogen peroxide in the presence of heterogeneous catalyst. Environmental technology 18, 557-561. 1997.

Parga, J.R., Vázquez, V., Casillas, H.M., Valenzuela, J.L. Cyanide detoxification of mining wastewaters with TiO_2 nanoparticles and its recovery by electrocoagulation. Chemical Engineering & Technology 32, 1901–1908. 2009.

Pedraza-Avella, J. A., Acevedo-Peña, P., Pedraza-Rosas, J.E. Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO_2: An electrochemical approach. Catalysis Today 133, 611–618. 2008.

Pineda A, C., Silva M., S. Indirect electrochemical oxidation of cyanide by hydrogen peroxide generated at a carbon cathode. International Journal of Hydrogen Energy 32, 3163 – 3169. 2007.

Ponte, M V., Rivoira, L.P., Cussa, J., Martínez, M., Beltramone, A.R., Anunziata, O.A. Optimization of the synthesis of SBA-3 mesoporous materials by experimental design. Microporous and Mesoporous Materials. 227, 9-15. 2016.

Pritchard J. D., HPA Compendium of chemical hazards: Hydrogen cyanide. CRCE HQ, Health Protection Agency. Version 2. 2007.

Quispe, L., Arteaga, M., Cardenas, E., Lopez, L., Santelices, C., Palenque, E., Cabrera, S. Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/H_2O_2/TiO_2. Revista Boliviana de Química 28, 113–118. 2011.

Rivera Corredor, C.A., Gómez García, M.A., Dobrosz-Gómez I. Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solution on hydrous cerium–zirconium oxide. Part I: process optimization by response surface methodology. Adsorption Science and Technology. 32(2), 209-226. 2014.

Rodrigues, C.S., Madeira, L.M., Boaventura, R.A., Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. Journal of Hazardous Materials. 164, 987–994. 2009.

Sánchez, G. Muestreo de aguas residuales e industriales. Universidad gran mariscal de Ayacucho. Facultad de ingeniería. Maturín. 2006.

Saquib, M., Tariq, M.A., Haque, M.M., Muneer, M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO_2/H_2O_2 process. Journal of Environmental Management. 88, 300–306. 2008.

Sarla, M., Pandit, M., Tyagib, D.K., Kapoora, J.C. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemicaland photochemical process. Journal of Hazardous Materials B. 116, 49–56. 2004.

Sedlak, D., Andren, W. Oxidation of chlorobenzene with fenton's reagent. Environment Science and Technology 4, 777–782. 1991.

Sergeant, C. The management of ammonia levels in an aquaculture environment. [Citado 10-03-2016]. Disponible en: https://www.pollutionsolutions-online.com/articles/water-wastewater/17/chris_sergeant/the_management_of_ ammonia_levels_in_an_aquaculture_environment/1557/.

Shirzad, M., Samarghandi, M.R., Yang, J.-K., Lee, S.-M. Photocatalytic removal of cyanide with illuminated TiO_2. Water Science & Technology 64, 1383. 2011.

Singh, C., Chaudhary, R., Gandhi, K. Preliminary study on optimization of pH, oxidant and catalyst dose for high COD content: solar parabolic trough collector. Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering. 13, 1-10. 2013.

Smith, J. Chemical engineering kinetics. 3rd edition. McGraw-Hill. New York. 1980.

Smith, R. Chemical process design and integration. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester. 2005.

Solvay Chemicals, Inc. Hydrogen peroxide concentration determination 20-70% - technical data sheet. 2014.

Tofallis, C. A better measure of relative prediction accuracy for model selection and model estimation. Journal of the Operational Research Society. 66(8), 1352-1362. 2015.

Trussell Technologies Inc. Factors that Affect UV/H_2O_2 AOP Alone [Citado 06-10-2015]. Disponible en

http://www.trusselltech.com/technologies/advancedoxidation/factorsthataffecteitheruvh2o2aopaloneorozoneaopsalone.

Torres-lozada, P., Barba-ho, L.E., Ojeda, C., Martinez, J., Castaño, Y. Influence of leachates age on its physico-chemical composition and toxicity potential. Revista U.D.C.A. 17(1), 245-255. 2014.

Unidad de planeación minera (UPME). Producción más en limpia en la minería del oro en Colombia. Bogotá D.C. ISBN: 978-958-98138-7-4. Bogotá D. C. 2007.

Vázquez, A., Fernández, S., Delgado, J., Falconi, I., Barrientos, V., Juncosa, R., Missana, T., Alonso, U., Martin, P.L. Determinación del punto isoeléctrico de residuos de grano fino y su potencial uso en la neutralización de aguas ácidas. Revista de la sociedad española de mineralogía 9, 255–256. 2008.

Venkatadri, R., Peters, R.W. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. Hazardous Waste and Hazardous Materials 10, 107–149. 1993.

Voelker, B.M., Sedlak, D.L., Zafiriou, O.C.Chemistry of superoxideradical in seawater: reaction with organic Cu complexes, Environmental sciencieand technology. 34, 1036–1042. 2000.

Wackerly, D., Mendenhll W., Scheaffer R. Mathematical statistics with aplications. 7th Ed. Thomson/Brooks-Cole. México. 2008.

Wahaab, R.A., Moawad, A.K., Taleb, E.A., Ibrahim, H.S., El-Nazer, H.A.H. Combined photocatalytic oxidation and chemical coagulation for cyanide and heavy metals removal from electroplating wastewater. World Applied Sciences Journal 8(4), 462-469. 2010.

Wang, Y., Hong, C.S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO_2 suspensions. Water Research. 33(9), 2031-2036. 1998.

Wong, C.C., Chu, W. The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of alachlor in TiO_2 suspensions. Environment Science and Technology. 37, 2310-2316. 2003.

Young, C., Jordan, T. Cyanide remediation: current and past technologies. Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research. 104–129. 1995.

Zarei, M., Niaei, A., Salari, D., Khataee, A. Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube-PTFE cathode. Journal of Hazardous Materials. 173, 544-551. 2010.

Zhou, C., Gao, N., Deng, Y., Chu, W., Rong, W., Zhou, S. Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H_2O_2) degradation of mixed N-nitrosamines in water. Journal of Hazardous Materials. 231-232, 43-48. 2012.