



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y METALURGIA

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA ELIMINACIÓN DE CIANURO EN SOLUCIONES SINTÉTICAS USANDO UN PROCESO FOTOCATÁLITICO CON LUZ SOLAR Y $\text{TiO}_2$

Tesis

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta

**Karla Sofía Gómez Sepúlveda**

Hermsillo, Sonora I

Mayo, 2015

# UNIVERSIDAD DE SONORA

## VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 21 de Mayo de 2015.

**DR. MARTÍN ANTONIO ENCINAS ROMERO**  
**JEFE DEL DEPARTAMENTO**  
**INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA**

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional "ESTUDIO CINÉTICO DE LA ELIMINACIÓN DE CIANURO EN SOLUCIONES SINTÉTICAS USANDO UN PROCESO FOTOCATALÍTICO CON LUZ SOLAR Y TiO<sub>2</sub>", presentada por:

**KARLA SOFÍA GÓMEZ SEPÚLVEDA**

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

22/Mayo/2015  
Fecha

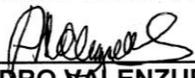


DR. VÍCTOR MANUEL VÁZQUEZ VÁZQUEZ

22/Mayo/2015

DR. LUIS ALONSO ALMAZÁN HOLGUÍN

22/Mayo/2015



DR. ALEJANDRO VALENZUELA SOTO

22/Mayo/2015



M.C. JESÚS LEONEL SERVÍN RODRÍGUEZ

*A mis padres, sus esfuerzos y sacrificios se resumen a esto, gracias.*

*Karla.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecerle a Dios primeramente, por haberme guiado a estudiar esta hermosa carrera y por nunca dejarme rendirme ante las adversidades que se me pusieron en frente.

A mis padres por haberme dejado alejarme de ellos para seguir mi camino y por nunca dejar de creer en mí. Por apoyarme en mis decisiones y buscar lo mejor para mí, por poner siempre a sus hijas antes que a ellos mismos y por no dejar de luchar por lo que quieren. A mi hermana por ser un modelo a seguir y haberme ayudado a acostumbrarme a la vida universitaria. Por darme consejos de todo tipo y buscar mi bienestar, por ser como una madre cuando no la tenía. A mis sobrinos, por sacarme una sonrisa cuando empezaba a estresarme, por compartirme de su alegría en mis momentos de desesperación.

A mi maestro de preparatoria Esteban Villela, mi colega que me plantó la curiosidad por esta carrera y me inspiró para elegirla. A mis amigos, los que me apoyaron a lo largo de la carrera, a los que me acompañaron en el laboratorio mientras esperaba resultados de las pruebas, a los que me dieron consejos tanto de las asignaturas como de la vida en general. A mi maestro y director de tesis, Víctor Vázquez, por dejarme formar parte de este proyecto, ser mi guía durante este capítulo tan importante de mi vida y por facilitarme todo el proceso de titulación, por ayudarme a superarme profesionalmente. A mis sinodales Alejandro Valenzuela y Leonel Servín por corregirme, sugerirme y ayudarme durante este proceso.

Agradezco también a la Universidad de Sonora por haberme brindado las armas para salir y buscar una vida profesional. Por último pero no menos importante, agradezco a PROMEP por el apoyo que se nos brindó para la realización del proyecto.

## INDICE DE CONTENIDO

	Página
<b>I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	1
1.1 Objetivo general.....	1
1.1.1 Objetivos particulares. ....	1
1.2 Introducción. ....	2
<b>II. ANTECEDENTES</b> .....	4
2.1 Descripción del contaminante (Cianuro). ....	4
2.2. Toxicidad .....	6
2.3 Proceso de cianuración. ....	7
2.4 Métodos de oxidación convencionales para la eliminación de cianuro .....	9
2.4.1 Clorinación alcalina.....	10
2.4.2 Ozonización .....	11
2.4.3 INCO (dióxido de azufre) .....	11
2.4.4 Oxidación con peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). ....	12
2.5 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAO, PAO) para destruir el cianuro. ....	13
2.5.1. Fotocatálisis heterogénea.....	13
2.5.1.1 Propiedades del dióxido de titanio.....	14
2.5.2 Tecnología de fotocatálisis .....	16
2.6 Determinación de cianuro libre por método potenciómetro.....	18
2.6.1 Teoría de operación del electrodo. ....	18
2.7 Radiación solar .....	20

2.7.1. Cálculo de radiación solar (método Hottel) .....	23
2.7.2 Radiación solar ultravioleta.....	27
2.7.2.1 Uso para la desinfección del agua.....	29
2.7.3. Aplicaciones en la fotocatalisis .....	29
2.7.3.1 Química solar .....	30
2.7.3.2 Concentración e iluminación .....	31
2.7.3.3 Flujo de radiación .....	32
2.8 Análisis cinético .....	33
2.8.1. Modelo de Langmuir–Hinshelwood.....	33
2.8.1.1 Cálculo de orden de la reacción. ....	37
2.8.2. Etapas de la catálisis heterogénea.....	37
<b>III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>39</b>
3.1 Determinación de cianuro .....	39
3.1.1 Análisis potenciométrico .....	39
3.1.2 Equipo utilizado .....	39
3.2 Calibración del potenciómetro. ....	40
3.3 Pruebas de fotocatalisis.....	40
3.3.1. Condiciones iniciales .....	41
3.4 Caracterización del producto sólido obtenido de EC con TiO <sub>2</sub> .....	42
3.5 Caracterización del TiO <sub>2</sub> usando el microscopio electrónico de barrido. ....	42
3.6 Determinación de la cinética de la reacción fotocatalítica.....	44
3.7 Cálculo de radiación solar.....	44
3.8 Determinación del porcentaje de eliminación de cianuro sin el uso de un catalizador.....	44

<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	46
4.1 Curva de calibración. ....	46
4.2. Resultados de las pruebas de fotocatalisis. ....	47
4.2.1. 100 ppm.....	47
4.2.2. 200 ppm.....	49
4.2.4 400 ppm.....	53
4.3 Cinética de la reacción.....	56
4.3.1 Obtención de datos cinéticos.....	56
4.3.1.1 Muestra 1 (100 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.25 g/l) .....	56
4.3.1.2 Muestra 2 (100 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.50 g/l) .....	59
4.3.1.3 Muestra 3 (100 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.75 g/l) .....	62
4.3.1.4 Muestra 1 (200 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.25 g/l) .....	66
4.3.1.5 Muestra 2 (200 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.50 g/l) .....	68
4.3.1.6 Muestra 3 (200 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.75 g/l) .....	71
4.3.1.7 Muestra 1 (300 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.25 g/l) .....	75
4.3.1.8 Muestra 2 (300 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.50 g/l) .....	77
4.3.1.9 Muestra 3 (300 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.75 g/l) .....	80
4.3.1.10 Muestra 1 (400 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.25 g/l) .....	84
4.3.1.11 Muestra 2 (400 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.50 g/l) .....	86
4.3.1.12 Muestra 3 (400 ppm). TiO <sub>2</sub> (0.75 g/l) .....	89
4.4. Resultados de la difracción de rayos X.....	93
4.5 Influencia de la luz solar en la eliminación de cianuro y adsorción de titanio .....	93
4.6 Cantidad de radiación solar absorbida.....	95

<b>V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>100</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>101</b>
<b>ANEXO A: TABLAS .....</b>	<b>105</b>
<b>ANEXO B: GRAFICOS DE RADIACIÓN SOLAR .....</b>	<b>123</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Equilibrio de pH entre $\text{CN}^-/\text{HCN}$ . .....	5
<b>Figura 2.</b>	Diagrama de flujo del proceso de cianuración en montones. ....	7
<b>Figura 3.</b>	Anatasa .....	15
<b>Figura 4.</b>	Rutilo .....	15
<b>Figura 5.</b>	Ilustración esquemática de la correlación de energía y el mecanismo redox en la superficie de $\text{TiO}_2$ (a) con y (b) sin la presencia de oxígeno .....	16
<b>Figura 6.</b>	Intensidad de Radiación Solar. ....	20
<b>Figura 7.</b>	Espectro Electromagnético y Luz Visible .....	21
<b>Figura 8.</b>	Esquema de la Distribución en el Sistema Tierra-Atmosfera. ....	22
<b>Figura 9.</b>	Región Ultravioleta del Espectro de Radiación. ....	28
<b>Figura 10.</b>	Efecto de Apantallamiento en Función de la Posición de la Luz Solar de Radiación en Reactores Fotocatalíticos. ....	32
<b>Figura 11.</b>	Dependencia de la Velocidad de Reacción con la Intensidad de Iluminación .....	33
<b>Figura 12.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $\text{CN}^-$ vs tiempo (Pavas, 2005) .....	35
<b>Figura 13.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ . (Pavas, 2005). ....	36
<b>Figura 14.</b>	Potenciómetro Hanna modelo HI422. ....	39
<b>Figura 15.</b>	Diagrama Esquemático para la Oxidación Fotocatalítica de $\text{CN}^-$ . 41	
<b>Figura 16.</b>	Partículas de $\text{TiO}_2$ a) .....	43
<b>Figura 17.</b>	Partículas de $\text{TiO}_2$ b) .....	43
<b>Figura 18.</b>	Curva de calibración inicial. ....	47
<b>Figura 19.</b>	Curva de calibración para 100 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.25 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	47
<b>Figura 20.</b>	Curva de calibración para 100 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.50 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	48
<b>Figura 21.</b>	Curva de calibración para 100 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.75 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	48
<b>Figura 22.</b>	Porcentaje de Eliminación para disolución de 100 ppm .....	49

<b>Figura 23.</b>	Curva de calibración para 200 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.25 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	49
<b>Figura 24.</b>	Curva de calibración para 200 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.50 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	50
<b>Figura 25.</b>	Curva de calibración para 200 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.75 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	50
<b>Figura 26.</b>	Porcentaje de eliminación para disolución de 200 ppm. ....	51
<b>Figura 27.</b>	Curva de calibración para 300 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.25 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	51
<b>Figura 28.</b>	Curva de calibración para 300 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.50 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	52
<b>Figura 29.</b>	Curva de calibración para 300 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.75 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	52
<b>Figura 30.</b>	Porcentaje de eliminación para disolución de 300 ppm .....	53
<b>Figura 31.</b>	Curva de Calibración para 400 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.25 g/l de $\text{TiO}_2$ .....	53
<b>Figura 32.</b>	Curva de calibración para 400 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.50 g/l de $\text{TiO}_2$ . ....	54
<b>Figura 33.</b>	Curva de calibración para 400 ppm de $\text{CN}^-$ y 0.75 g/l de $\text{TiO}_2$ . ....	54
<b>Figura 34.</b>	Porcentaje de eliminación para disolución de 400 ppm .....	55
<b>Figura 35.</b>	Gráfica %eliminación vs tiempo sin el uso del $\text{TiO}_2$ . ....	56
<b>Figura 36.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $\text{CN}^-$ vs tiempo muestra 1 de 100 ppm.....	57
<b>Figura 37.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ muestra 1 de 100 ppm. ....	58
<b>Figura 38.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(\text{Cf}/\text{C0})$ vs tiempo muestra 1 de 100 ppm. ....	59
<b>Figura 39.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $\text{CN}^-$ vs tiempo muestra 2 de 100 ppm.....	60
<b>Figura 40.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ muestra 2 de 100 ppm. ....	61
<b>Figura 41.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(\text{Cf}/\text{C0})$ vs tiempo muestra 2 de 100 ppm. ....	62
<b>Figura 42.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $\text{CN}^-$ vs tiempo muestra 3 de 100 ppm.....	63
<b>Figura 43.</b>	Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ muestra 3 de 100 ppm. ....	64

<b>Figura 44.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 3 de 100 ppm. ....	65
<b>Figura 45.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 1 de 200 ppm.....	66
<b>Figura 46.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 1 de 200 ppm. ....	67
<b>Figura 47.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 1 de 200 ppm. ....	68
<b>Figura 48.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 2 de 200 ppm.....	69
<b>Figura 49.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 2 de 200 ppm. ....	70
<b>Figura 50.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 2 de 200 ppm. ....	71
<b>Figura 51.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 3 de 200 ppm.....	72
<b>Figura 52.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 3 de 200 ppm. ....	73
<b>Figura 53.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 3 de 200 ppm. ....	74
<b>Figura 54.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 1 de 300 ppm.....	75
<b>Figura 55.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 1 de 300 ppm. ....	76
<b>Figura 56.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 1 de 300 ppm. ....	77
<b>Figura 57.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 2 de 300 ppm.....	78
<b>Figura 58.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 2 de 300 ppm. ....	79

<b>Figura 59.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln (C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 2 de 300 ppm. ....	80
<b>Figura 60.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 3 de 300 ppm.....	81
<b>Figura 61.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 3 de 300 ppm. ....	82
<b>Figura 62.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln (C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 3 de 300 ppm. ....	83
<b>Figura 63.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de Concentración $CN^-$ vs Tiempo Muestra 1 de 400 ppm.....	84
<b>Figura 64.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 1 de 400 ppm. ....	85
<b>Figura 65.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln(C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 1 de 400 ppm. ....	86
<b>Figura 66.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 2 de 400 ppm.....	87
<b>Figura 67.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 2 de 400 ppm. ....	88
<b>Figura 68.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln (C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 2 de 400 ppm. ....	89
<b>Figura 69.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración $CN^-$ vs tiempo muestra 3 de 400 ppm.....	90
<b>Figura 70.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-dt/dC$ vs $1/C$ muestra 3 de 400 ppm. ....	91
<b>Figura 71.</b> Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de $-\ln (C_f/C_0)$ vs tiempo muestra 3 de 400 ppm. ....	92
<b>Figura 72.</b> Difractograma de rayos X.....	93
<b>Figura 73.</b> Gráfica $(C/C_0)$ vs tiempo de la muestra 3. ....	94
<b>Figura 74.</b> Representación del $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción para cada isoterma.....	94

<b>Figura 75.</b> Método Hottel gráfica radiación vs hora civil .....	97
<b>Figura 76.</b> Gráfica de la ecuación del tiempo del año 2014. ....	98

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla I.</b>	Propiedades de Anatasa y Rutilo Estructuras de $\text{TiO}_2$ .....	14
<b>Tabla II.</b>	Factores de Corrección Para Algunos Tipos de Clima. ....	24
<b>Tabla III.</b>	Ecuaciones Para Convertir el Día del Mes en el Número del día del Año.....	25
<b>Tabla IV.</b>	Ejemplo de datos experimentales para graficar en el modelo Langmuir- Hinshelwood (Pavas, 2005). ....	35
<b>Tabla V.</b>	Condiciones iniciales de las disoluciones.....	42
<b>Tabla VI.</b>	Concentración inicial de $\text{TiO}_2$ .....	46
<b>Tabla VII.</b>	Coefficiente de Correlación para la muestra 1 .....	57
<b>Tabla VIII.</b>	Coefficiente de Correlación de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ para la muestra 1....	58
<b>Tabla IX.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1. ....	58
<b>Tabla X.</b>	Coefficiente de correlación para la muestra 2. ....	60
<b>Tabla XI.</b>	Coefficiente de correlación de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ para la muestra 2. ...	61
<b>Tabla XII.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2. ....	61
<b>Tabla XIII.</b>	Coefficiente de correlación para la muestra 3. ....	63
<b>Tabla XIV.</b>	Coefficiente de correlación de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ para la muestra 3. ...	64
<b>Tabla XV.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3.....	64
<b>Tabla XVI.</b>	Coefficiente de Correlación para la Muestra 1 .....	66
<b>Tabla XVII.</b>	Coefficiente de correlación de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ para la muestra 1. ...	67
<b>Tabla XVIII.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1.....	67
<b>Tabla XIX.</b>	Coefficiente de correlación para la muestra 2.....	69
<b>Tabla XX.</b>	Coefficiente de correlación de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ para la muestra 2. ...	70
<b>Tabla XXI.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2.....	70
<b>Tabla XXII.</b>	Coefficiente de correlación para la muestra 3.....	72
<b>Tabla XXIII.</b>	Coefficiente de correlación de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ para la muestra 3. ...	73
<b>Tabla XXIV.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3. ....	73
<b>Tabla XXV.</b>	Coefficiente de correlación para la muestra 1 .....	75
<b>Tabla XXVI.</b>	Coefficiente de correlación de $-\text{dt}/\text{dC}$ vs $1/\text{C}$ para la muestra 1....	76

<b>Tabla XXVII.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1. ....	76
<b>Tabla XXVIII.</b>	Coeficiente de correlación para la muestra 2.....	78
<b>Tabla XXIX.</b>	Coeficiente de correlación de $-dt/dC$ vs $1/C$ para la muestra 2. ....	79
<b>Tabla XXX.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2. ....	79
<b>Tabla XXXI.</b>	Coeficiente de correlación para la muestra 3.....	81
<b>Tabla XXXII.</b>	Coeficiente de correlación de $-dt/dC$ vs $1/C$ para la muestra 3. ....	82
<b>Tabla XXXIII.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3. ....	82
<b>Tabla XXXIV.</b>	Coeficiente de correlación para la muestra 1 .....	84
<b>Tabla XXXV.</b>	Coeficiente de correlación de $-dt/dC$ vs $1/C$ para la muestra 1. ....	85
<b>Tabla XXXVI.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1.....	85
<b>Tabla XXXVII.</b>	Coeficiente de correlación para la muestra 2. ....	87
<b>Tabla XXXVIII.</b>	Coeficiente de correlación de $-dt/dC$ vs $1/C$ para la muestra 2. ....	88
<b>Tabla XXXIX.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2. ....	88
<b>Tabla XL.</b>	Coeficiente de correlación para la muestra 3. ....	90
<b>Tabla XLI.</b>	Coeficiente de correlación de $-dt/dC$ vs $1/C$ para la muestra 3. ....	91
<b>Tabla XLII.</b>	Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3.....	91
<b>Tabla XLIII.</b>	Datos geográficos de Hermosillo, Sonora. ....	95
<b>Tabla XLIV.</b>	Factores de corrección para clima desértico-cálido.....	96
<b>Tabla XLV.</b>	Parámetros método Hottel. ....	96
<b>Tabla XLVI.</b>	Resultados de Radiación Mediante el Método Hottel. ....	96
<b>Tabla XLVII.</b>	Datos de la hora solar del experimento. ....	99
<b>Tabla XLVIII.</b>	Concentraciones de 100 ppm $CN^-$ con 0.25 g/l de $TiO_2$ .....	105
<b>Tabla XLIX.</b>	Concentraciones de 100 ppm $CN^-$ con 0.50 g/l de $TiO_2$ . ....	105
<b>Tabla L.</b>	Concentraciones de 100 ppm $CN^-$ con 0.75 g/l de $TiO_2$ .....	105
<b>Tabla LI.</b>	Concentraciones de 200ppm $CN^-$ con 0.25 g/l de $TiO_2$ .....	106
<b>Tabla LII.</b>	Concentraciones de 200ppm $CN^-$ con 0.50 g/l de $TiO_2$ . ....	106
<b>Tabla LIII.</b>	Concentraciones de 200ppm $CN^-$ con 0.75 g/l de $TiO_2$ .....	106
<b>Tabla LIV.</b>	Concentraciones de 300 ppm $CN^-$ con 0.25 g/l de $TiO_2$ .....	107
<b>Tabla LV.</b>	Concentraciones de 300 ppm $CN^-$ con 0.50 g/l de $TiO_2$ . ....	107
<b>Tabla LVI.</b>	Concentraciones de 300 ppm $CN^-$ con 0.75 g/l de $TiO_2$ .....	107

<b>Tabla LVII.</b>	Concentraciones de 400 ppm CN <sup>-</sup> con 0.25 g/l de TiO <sub>2</sub> .....	108
<b>Tabla LVIII.</b>	Concentraciones de 400 ppm CN <sup>-</sup> con 0.25 g/l de TiO <sub>2</sub> .....	108
<b>Tabla LIX.</b>	Concentraciones de 400 ppm CN <sup>-</sup> con 0.75 g/l de TiO <sub>2</sub> .....	108
<b>Tabla LX.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (100 ppm).....	109
<b>Tabla LXI.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (100 ppm).....	109
<b>Tabla LXII.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (100 ppm).....	109
<b>Tabla LXIII.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (200 ppm).....	110
<b>Tabla LXIV.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (200 ppm). ....	110
<b>Tabla LXV.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (200 ppm). ....	110
<b>Tabla LXVI.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (300 ppm). ....	111
<b>Tabla LXVII.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (300 ppm). ....	111
<b>Tabla LXVIII.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (300 ppm). ....	111
<b>Tabla LXIX.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (400 ppm). ....	112
<b>Tabla LXX.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (400 ppm). ....	112
<b>Tabla LXXI.</b>	Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (400 ppm). ....	112
<b>Tabla LXXII.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (100 ppm). ....	113
<b>Tabla LXXIII.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (100 ppm). ....	113
<b>Tabla LXXIV.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (100 ppm).....	113
<b>Tabla LXXV.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (200 ppm).....	114
<b>Tabla LXXVI.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (200 ppm).....	114
<b>Tabla LXXVII.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (200 ppm).....	114
<b>Tabla LXXVIII.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (300 ppm).....	115
<b>Tabla LXXIX.</b>	Datos de -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (300 ppm).....	115
<b>Tabla LXXX.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (300 ppm).....	115
<b>Tabla LXXXI.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (400 ppm).....	116
<b>Tabla LXXXII.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (400 ppm).....	116
<b>Tabla LXXXIII.</b>	Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (400 ppm).....	116
<b>Tabla LXXXIV.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 1 (100 ppm).....	117
<b>Tabla LXXXV.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 2 (100 ppm).....	117
<b>Tabla LXXXVI.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 3 (100 ppm).....	117

<b>Tabla LXXXVII.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 1 (200 ppm).....	118
<b>Tabla LXXXVIII.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 2 (200 ppm).....	118
<b>Tabla LXXXIX.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 3 (200 ppm).....	118
<b>Tabla XC.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 1 (300 ppm).....	119
<b>Tabla XCI.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 2 (300 ppm).....	119
<b>Tabla XCII.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 3 (300 ppm).....	119
<b>Tabla XCIII.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 1 (400 ppm).....	120
<b>Tabla XCIV.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 4 (400 ppm). ....	120
<b>Tabla XCV.</b>	Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la Muestra 3 (400 ppm) .....	120
<b>Tabla XCVI.</b>	100 ppm: % de eliminación de CN <sup>-</sup> sin TiO <sub>2</sub> .....	121
<b>Tabla XCVII.</b>	200 ppm: % de eliminación de CN <sup>-</sup> sin TiO <sub>2</sub> .....	121
<b>Tabla XCVIII.</b>	300 ppm: % de eliminación de CN <sup>-</sup> sin TiO <sub>2</sub> .....	121
<b>Tabla XCIX.</b>	400 ppm: % de eliminación de CN <sup>-</sup> sin TiO <sub>2</sub> .....	122

## RESUMEN

En el proceso de cianuración para la obtención de oro y plata a partir de sus minerales, el análisis químico del cianuro es una operación compleja y de gran importancia para su control y para la descarga de sus efluentes. El cianuro se encuentra formando diferentes compuestos, cada uno de ellos con diferente estabilidad y, por lo tanto, diferente toxicidad, diferente método de análisis y diferente método de eliminación. Para el análisis de cianuro existe una gran variedad de métodos analíticos disponibles como es el del electrodo de ion selectivo. El objetivo es llevar a cabo un estudio cinético de la eliminación de cianuro de efluentes de minería usando un proceso fotocatalítico usando el recurso renovable de la luz solar.

Esta investigación contribuye al estudio y desarrollo de nuevas técnicas de degradación fotoquímicas (con luz solar) para el tratamiento de sustancias no biodegradables altamente tóxicas presentes en aguas residuales industriales. Los procesos de pre tratamiento eficientes como la fotocatalisis, son necesarios para modificar la estructura del contaminante convirtiéndolo en sustancias menos tóxicas y de fácil biodegradación permitiendo así que un tratamiento biológico complete la degradación de éste.

Se analiza el comportamiento del cianuro sometido a pruebas, a escala laboratorio, usando disoluciones sintéticas (100-400 ppm de  $CN^-$ ), empleando las técnicas de fotocatalisis heterogénea con luz solar y dióxido de titanio. El estudio cinético de la eliminación de cianuro se ajusta a un modelo de primer orden, siguiendo un régimen de Langmuir-Hinshelwood. Las condiciones óptimas de eliminación de cianuro son pH 11, temperatura 19.8°C, agitación de 500 rpm y concentración inicial de cianuro 100 mg/l. Los resultados obtenidos indican que el tratamiento de las aguas residuales empleando dióxido de titanio y luz solar puede ser más competitivo que otros tratamientos químicos.

## **ABSTRACT**

In the cyanidation process for gold and silver obtaining from, chemical analysis of cyanide is a complex and important operation for control and for discharging their effluents. Cyanide is found making different compounds, each with different stability and, therefore, different toxicity, different method of analysis and different method of removal. For the analysis of cyanide there is a wide variety of analytical methods available such as ion selective electrode. The aim is to perform a kinetic study of the removal of cyanide from mining wastewater treatment with a photocatalytic process using the renewable resource of sunlight.

This research contributes to the study and development of new techniques of photochemical degradation (sunlight) for the treatment of highly toxic non-biodegradable substances in industrial wastewater. Pre efficient processes as photocatalysis treatment are necessary to modify the structure of the contaminant making it less polluting and toxic, so it can easily biodegrade through biological treatment allowing the complete degradation of it.

The behavior of the cyanide concentration in synthetic solutions (100-500 ppm CN<sup>-</sup>) is tested on a laboratory scale, using heterogeneous photocatalysis techniques with sunlight and titanium dioxide. The kinetic study of cyanide removal follows a first order model, following a Langmuir-Hinshelwood regimen. Optimum conditions for removal of cyanide are pH 11, temperature 19.8°C, agitation of 500 rpm and initial concentration of cyanide of 100 mg/l. The results indicates that treatment of wastewater using titanium dioxide and sunlight can be more competitive than other chemical treatments.

**Keywords:** Heterogenous Photocatalysis; Titanium dioxide; cyanide; sunlight; radiation.

## NOMENCLATURA

$\Phi, \varphi$ : Latitud Geográfica.

$\Delta, \delta$ : Declinación Solar.

$\beta$ : Pendiente del Plano.

$\gamma$ : Acimut de la Superficie.

$\Omega, \omega$ : Angulo Horario.

$\Theta$ : Angulo de la Posición del Sol con Respecto a la Superficie.

$L_{st}$ : Longitud Geográfica del Meridiano de Referencia.

$L_{loc}$ : Longitud Geográfica del Meridiano Local.

$G_{sc}$ : Constante Solar ( $W/m^2$ ).

$G_o$ : Irradiancia Directa Sobre Plano Horizontal.

$G_{on}$ : Flujo de Radiación Extraterrestre.

$G_T$ : Irradiancia Incidente Sobre la Superficie.

$G_{cb}$ : Irradiancia Directa Sobre una Superficie Horizontal.

$\tau_b$ : Transmitancia Atmosférica Para la Radiación Directa.

$\tau_d$ : Transmitancia Para la Radiación Difusa.

## Glosario

**Cianuro libre:** Es el término utilizado para describir tanto el ion de cianuro ( $CN^-$ ) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución. Las briquetas sólidas de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el ion de sodio y el anión de cianuro ( $CN^-$ ). El anión de cianuro se combina luego con el ion de hidrógeno para formar HCN molecular. La concentración del ion de hidrógeno en el agua del proceso se expresa mediante el conocido parámetro pH. Casi todo el cianuro libre está presente como HCN cuando hay abundantes iones de hidrógeno presentes, es decir, a un valor de pH de 9.3 o menos. El HCN, entonces, puede volatilizarse y dispersarse en el aire. Cuando el pH es superior a 10.5, hay pocos iones de hidrógeno presentes y casi todo el cianuro libre está presente como  $CN^-$ . En

condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y  $\text{CN}^-$  son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.4. En la figura 1 se muestra la relación entre el HCN y el cianuro con el pH (Mudder, Botz, & Smith, 2001).

**Fotocatálisis heterogénea:** Es un proceso catalítico en el que alguna de las etapas ocurre mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada.

**Remediación:** Remoción de contaminación o contaminantes del medio ambiente para la protección general de la salud humana y del ambiente, o de tierras provistas para el redesarrollo.

**Gap:** Es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores.

## I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1 Objetivo general.

Realizar un estudio cinético de la eliminación de cianuro de efluentes de minería usando un proceso fotocatalítico con el uso de dióxido de titanio como semiconductor y luz solar como fuente de iluminación.

#### 1.1.1 Objetivos particulares.

Actualmente los procesos de recuperación de metales preciosos requieren inevitablemente el uso de soluciones cianuradas, a medida que el proceso de lixiviación transcurre, la concentración de cianuro disminuye hasta un punto en el cual la concentración es tal que la solución finaliza su vida útil dentro del proceso y ésta debe ser desechada creando graves problemas ambientales. En este estudio se propone el uso de una técnica innovadora la cual nos ayudara a tener menos residuos tóxicos. Para lograr esto el presente trabajo de investigación propone:

1. Destruir el cianuro de un efluente que contenga este contaminante empleando nanocristales de dióxido de titanio mediante la oxidación fotocatalítica y luz solar.
2. Llevar a cabo un estudio cinético de la biodegradación del cianuro para determinar los mecanismos de la adsorción de las partículas nanométricas de dióxido de titanio.
3. Para este análisis teórico se utilizara la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para caracterizar dicho mecanismo.

## **1.2 Introducción.**

El proceso más utilizados para la extracción de oro y plata es el de cianuración (Navarro, Vargas, Álvarez, & Alguacil, 2005) consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral triturado en una solución alcalina diluida de cianuro. A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso del cianuro (Mudder, Botz, & Smith, 2001) y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes (Yáñez Traslaviña, Vargas Ávila, García Páez, & Pedraza Rosas, 2005) actualmente, se sigue utilizando ampliamente debido a su bajo costo y a su simplicidad (Navarro, Vargas, Álvarez, & Alguacil, 2005). El análisis químico es fundamental para el control y seguimiento del proceso de obtención del oro y la plata por cianuración.

A pesar de su importancia fundamental, el análisis de cianuro es una fuente de preocupación tanto para los metalurgistas como para los que establecen las normas ambientales y verifican su cumplimiento Por un lado, desde el punto de vista de operación de la planta de cianuración: consumo de reactivos y eficiencia del proceso; y, por otro lado, desde el punto de vista ambiental: toxicología y daños al medio ambiente (Mudder, Botz, & Smith, 2001).

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de oxidación fotocatalítico, el cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario. Estos tratamientos, en especial los secundarios, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la DQO y la DBO de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas. Por otro lado, estos tratamientos son muy sensibles a

los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica (Vidal, Malato, & Blanco, 2002). Por su parte, la oxidación foto catalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor ( $\text{TiO}_2$ , entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía. La fotocatalisis heterogénea mediada por  $\text{TiO}_2$  y la fotooxidación mediada por compuestos férricos son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas (Coz & Villaseñor, 2003).

## II. ANTECEDENTES

Para el desarrollo de este tema es necesario primeramente analizar los principios químicos y físicos de los contaminantes del agua. Posteriormente ver que técnicas se han utilizado con éxito y después del análisis, proponer una técnica nueva con su respectiva descripción.

### 2.1 Descripción del contaminante (cianuro).

El cianuro ( $\text{CN}^-$ ) es un anión que contiene carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple, es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones, con metales, es una sustancia altamente tóxica que puede absorberse por lo tejidos con facilidad y es una de las sustancias peligrosas más reguladas en las descargas al ambiente por ser considerada como una sustancia de desecho peligrosa Clase – P (Productos fuera de especificación, residuos en recipientes, residuo líquido de derrames, o ingredientes activos que se han derramado o que no se han usado y se han desechado, o se tiene pensado desechar) por la RCRA (EPA, 2012).

Las principales formas del cianuro son el cianuro de hidrógeno (HCN), el cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de potasio (KCN). El cianuro puede encontrarse como un gas incoloro (HCN y ClCN) ó en forma de cristales (NaCN y KCN).

Los compuestos de cianuro en los cuales puede obtenerse como  $\text{CN}^-$  son clasificados como cianuros simples y cianuros complejos. Los simples son representados por la fórmula  $\text{A}(\text{CN})_x$ , donde A es un elemento alcalino (sodio, potasio, amonio) o un metal, y x, la valencia de A, es el número de grupos  $\text{CN}^-$  (CONAGUA, 1997). En soluciones acuosas de cianuros alcalinos simples, el grupo CN está presente como  $\text{CN}^-$  y HCN molecular, la proporción depende del pH y la constante de disociación para el HCN molecular ( $\text{p}K_a \approx 9.2$ ) (Figura 1).

En la mayoría de las aguas naturales predomina el HCN. En soluciones de cianuros metálicos simples el grupo CN puede aparecer también en la forma de complejos aniónicos metal cianuro de estabilidad variable. La mayoría de estos complejos simples son escasamente solubles o casi insolubles (CuCN, AgCN, Zn(CN)<sub>2</sub>), pero estos, en presencia de cianuros alcalinos forman un variedad de complejos metal-cianuro altamente solubles. Los cianuros metálicos alcalinos normalmente pueden ser representados por  $AyM(CN)_x$ . A representa el elemento alcalino presente, y el número de veces que aparece el elemento alcalino, M el metal pesado y x el número de grupos CN. La disociación inicial de cada uno de estos complejos de cianuro solubles producen un anión que es el radical  $M(CN)_{xy}$ . Este puede disociar más adelante dependiendo de muchos factores, con la liberación de  $CN^-$  y la consecuente formación de HCN (EPA, 2012).

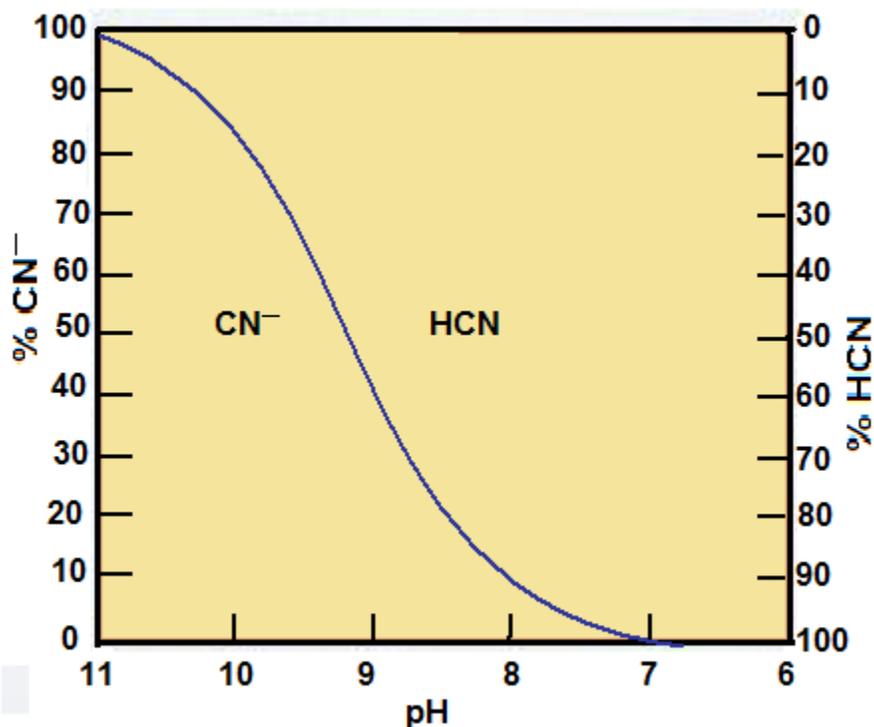


Figura 1. Equilibrio de pH entre  $CN^-/HCN$ .

## 2.2. Toxicidad

La presencia de cianuros libres y complejos de cianuro, en corrientes líquidas residuales industriales, es un problema de mayor importancia debido a la conocida toxicidad de estas especies para los organismos vivos, inclusive a valores de concentraciones muy bajas (Robbins, 1996). La toxicidad del cianuro libre es menor que la del HCN, el cual se forma por la hidrólisis del cianuro y es un riesgo potencial para la vida acuática debido a que la mayoría de los cuerpos de agua donde se disponen las corrientes residuales presentan un pH menor al pKa del HCN molecular (<9.2), causando que el cianuro en la mayoría de los vertimientos se convierta en su forma más tóxica (Longsdon, Kagelstein, & I. Mudder, 2003).

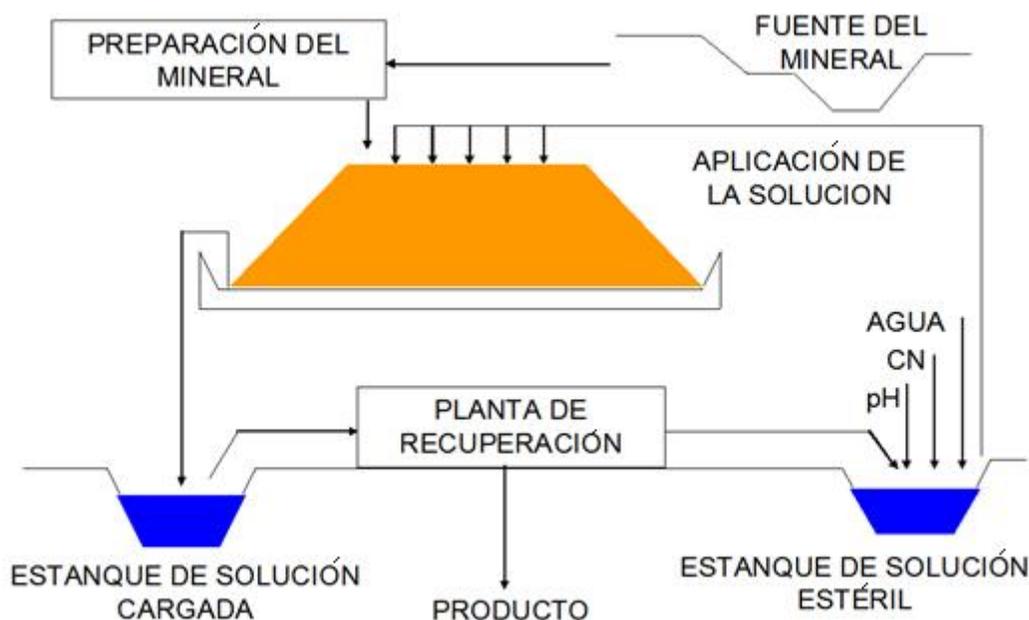
En todas las células procariotas o eucariotas (de bacterias, hongos, plantas, animales, incluido el hombre) una función vital es la respiración. Una de las moléculas indispensables para esta función es la Citocromo-C oxidasa, que posee en el centro de su compleja estructura un átomo de hierro (Fe). Cuando el cianuro entra en las células “captura” el Fe y la enzima deja de ser funcional. La consecuencia es que la célula deja de “respirar” y muere (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998).

La exposición a 300 ppm de cianuro de hidrógeno puede ser fatal en tan solo minutos. La ingestión o absorción a través de heridas de 100 a 250 mg de NaCN o KCN también puede llegar a ser fatal (Longsdon, Kagelstein, & I. Mudder, 2003). El cianuro se describe con un olor a “almendras amargas”, pero no siempre emana un olor y no todas las personas pueden detectarlo (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998). En grandes cantidades el cianuro resulta ser muy nocivo para las personas. Exposiciones a altos niveles de cianuro en el aire por un período corto de tiempo se pueden derivar en daños cerebrales, del corazón, coma e inclusive la muerte. La exposición a bajos niveles de cianuro por largos períodos de tiempo se deriva en dificultades para respirar, ataques al corazón,

vómito, convulsiones, cambios en la sangre, dolores de cabeza y agrandamiento de la glándula tiroide (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998).

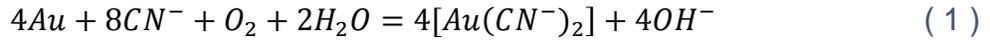
### 2.3 Proceso de cianuración.

El método tradicional para recuperar plata y oro es el de cianuración (Figura 2), en el cual se generan efluentes con cianuro que son peligrosos para el medio ambiente.

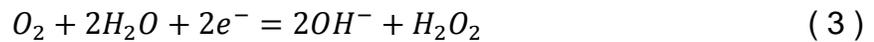
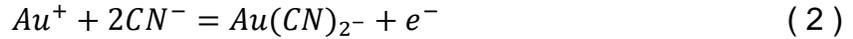


**Figura 2.** Diagrama de flujo del proceso de cianuración en montones.

En la industria extractiva, este método de recuperación de metales preciosos se lleva a cabo utilizando una solución de cianuro de 0.03-0.3% de NaCN con un pH superior a 10 para evitar la formación de HCN y también necesita de una eficiente aeración para tener en la pulpa una concentración de oxígeno superior a 7 mg/l. La reacción química para la disolución de oro y plata utilizando las condiciones antes mencionadas, se puede expresar con la Ecuación de Elsner (1):



Esta se lleva a cabo por el siguiente mecanismo:



En este mecanismo electroquímico el ión cianuro se acompleja con el oro, y el oxígeno actúa como oxidante Ecuación (1) La reacción con plata es similar. Sin embargo, la asociación de la plata con el ión cianuro es más débil que la del oro y la disolución de la plata requiere mayor tiempo de contacto (Perry & Eckenfelder, 1990).

Después de la extracción y recuperación del oro y la plata, grandes cantidades de cianuro son desechadas en los efluentes creando problemas ambientales debido a la peligrosidad del cianuro. En los efluentes industriales el cianuro existe en tres formas: cianuro libre como HCN; cianuro simple como NaCN; cianuro acomplejado como  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Ni(CN)_4^{2-}$ ,  $Zn(CN)_4^{2-}$  y  $Cu(CN)_4^{2-}$ . El cianuro total es la suma del cianuro simple, libre y el cianuro acomplejado donde no se toma en cuenta otros ligandos como el cianato y el tiocianato (Perry & Eckenfelder, 1990). Debido al gran número de industrias que utilizan cianuro en sus procesos, especialmente la minero metalúrgica que emplea grandes cantidades de este reactivo, es de suma importancia establecer en los

efluentes, métodos de tratamiento de recuperación o eliminación de cianuro con la finalidad de operar el proceso en forma económica y segura.

En Estados Unidos la agencia del medio ambiente EPA ha fijado el límite máximo en los efluentes de 0.2 mg/l, en Alemania y Suiza el límite fijado es de 0.01 mg/l y en lo que respecta a México, la SEMARNAT ha fijado el límite de cianuro en 0.2 mg/l (CONAGUA, 1997). Debido a estas consideraciones, es de suma importancia desarrollar tecnología más eficiente para la recuperación de cianuro o definitivamente la eliminación según sea la concentración total del cianuro en el efluente.

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

#### **2.4 Métodos de oxidación convencionales para la eliminación de cianuro**

En los procesos de oxidación convencionales se utilizan generalmente reactivos como cloro, ozono, hipocloritos, permanganatos, peróxido, y algunas combinaciones de éstos. En ellos el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos compuestos, algunas veces hasta productos inocuos como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Estos métodos son generalmente costosos por la demanda de reactivos y en algunos casos se tiene que pagar el derecho de patente (Robbins, 1996), su posterior separación de las aguas y el control del proceso exige particular cuidado para la manipulación de los mismos.

De los anteriores métodos mencionados, ninguno logra una remoción óptima, es decir, altos niveles de pureza del efluente con bajos consumos de insumos químicos y/o energía, por ello la investigación tecnológica a nivel mundial en los últimos años, ha propuesto la destoxificación por procesos de oxidación avanzados como una alternativa eficiente (Longsdon, Kagelstein, & I. Mudder, 2003).

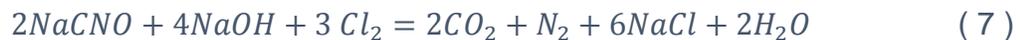
#### 2.4.1 Clorinación alcalina

La clorinación alcalina es uno de los métodos más usados para la destrucción de cianuro. Se usa principalmente en las áreas de depositación de metales y en la industria acerera. El principio de la clorinación alcalina es la oxidación de cianuro a cianato; los reactivos que se usan son cloro gaseoso ( $Cl_2$ ), hipoclorito de sodio ( $NaClO$ ) o de calcio ( $Ca(ClO)_2$ ). La oxidación del cianuro con cloro se lleva a cabo con las siguientes reacciones (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998):

1ra etapa:



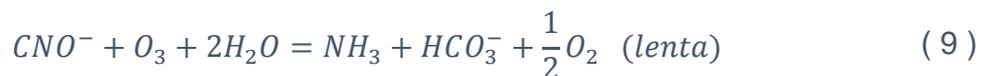
2da etapa:



En general, la clorinación alcalina se constituye como un método de destrucción potente, incluso neutralizando los complejos cianometálicos (a excepción de los ferrocianuros). Su principal desventaja la constituye el hecho que los compuestos de cloro tienen carga tóxica y los reactivos usados son costosos.

### 2.4.2 Ozonización

El ozono (O<sub>3</sub>) requerido para este proceso de oxidación es generado eléctricamente a partir de aire u oxígeno. El uso de oxígeno tiene la ventaja de proporcionar el doble de concentración de ozono con respecto al uso de aire, con un requerimiento de la mitad de la potencia necesaria para el aire, además proporciona una contribución adicional a la oxidación de cianuro debido a la mayor concentración de oxígeno. Las reacciones en este proceso son las siguientes (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998):



Su principal desventaja es el costo del equipo para producir ozono.

### 2.4.3 INCO (dióxido de azufre)

El proceso INCO (International Nickel Company) para la remoción de cianuro a partir de efluentes de desechos industriales fue patentado por G.J. Borboly en 1984 (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998).

El proceso usa SO<sub>2</sub> gaseoso (o soluciones de sulfito de sodio, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> o Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en combinación con aire como oxidante y cal para el control del pH. Se usa cobre (como Cu<sup>+2</sup>) en la solución como catalizador para la oxidación del cianuro. Este proceso es el de mayor aplicación industrial. La oxidación del cianuro se lleva a cabo con la siguiente reacción global (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998).



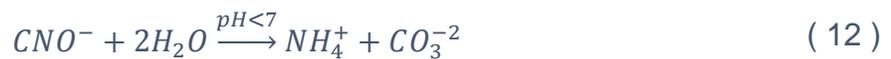
El requerimiento de SO<sub>2</sub> es de 2.47 gramos de SO<sub>2</sub> por cada gramo de CN<sup>-</sup>, los niveles óptimos de pH están entre 9 y 10. Las principales desventajas de este

proceso es el pago de derechos de patente, adiciona sulfatos, y la disposición adecuada de ferrocianuros, sí precipitan.

#### 2.4.4 Oxidación con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante usado en el tratamiento de efluentes orgánicos, sulfuros y cianuros. Existen dos procesos que emplean peróxido para la destrucción del cianuro, los cuales trabajan en condiciones alcalinas (8 < pH <= 12) (Dirk Van Zyl & Hutchison, 1998):

1) Con catalizador de cobre:



2) Proceso Dupont-Keastone:



El segundo proceso emplea una formulación patentada conteniendo 41% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con trazas de catalizador y estabilizadores llamados “Compuestos Peroxígeno” y 2 a 3 partes de solución al 37% de formaldehído por cada parte de cianuro de sodio y son agitados por una hora. La elevada temperatura requerida para que la reacción sea rápida hace impráctico este proceso para tratar grandes volúmenes.

## **2.5 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAO, PAO) para destruir el cianuro.**

Las TAOs (Legrini, Braun, & Oliveros, 1993) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Huang CP, Dong , & Tang, 1993), quienes definieron los PAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAO, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (González & Sahores, 2003).

### **2.5.1. Fotocatalisis heterogénea.**

La fotocatalisis heterogénea (Pavas, Camargo , Castro Jones , & Pineda, 2005) es un proceso que se basa en la absorción de fotones de luz directa o indirecta por un sólido, que es un semiconductor, (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) visible o UV, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor,  $E_{\text{gap}}$ . La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante la presencia de un catalizador. El catalizador activado por la absorción de luz, acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado ( $\text{C}^*$ ) o bien mediante la aparición de pares electrón – hueco, si el catalizador es un semiconductor ( $e^-$  y  $h^+$ ). En este último caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (Ahumada Theoduloz , 2005).

Dentro de la fotocatalisis se tienen dos tipos de técnicas: Procesos heterogéneos, los cuales son mediados por un semiconductor como catalizador y los procesos homogéneos o procesos mediados por compuestos férricos, en donde el sistema es usado en una sola fase. La especie que absorbe fotones (C) es activada y acelera el proceso interactuando con las otras especies en su nuevo estado de excitación (C\*). En el caso de los procesos heterogéneos, la interacción de un fotón produce la aparición de un electrón – hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ), y el catalizador usado será un semiconductor. En este caso los electrones excitados son transferidos a la especie reductora (Ox1) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable (Red2) la cual ocupa los espacios huecos (Ahumada Theoduloz , 2005).

### 2.5.1.1 Propiedades del dióxido de titanio

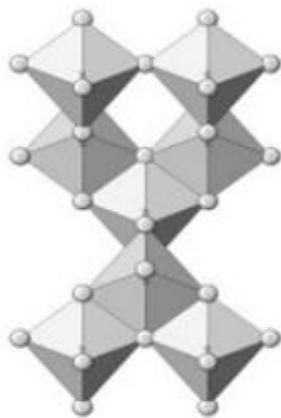
El  $TiO_2$  es un compuesto semiconductor del tipo-N, tiene 3 tipos de estructuras: anatasa, rutilo y brookita, anatasa y rutilo son los más usados en las reacciones foto catalíticas, la fase de anatasa muestra una mayor actividad (Sharma, Rivera , Joshi, & Millero , 2000). Las propiedades básicas de la anatasa y rutilo se muestran en la Tabla I.

**Tabla I.** Propiedades de Anatasa y Rutilo Estructuras de  $TiO_2$

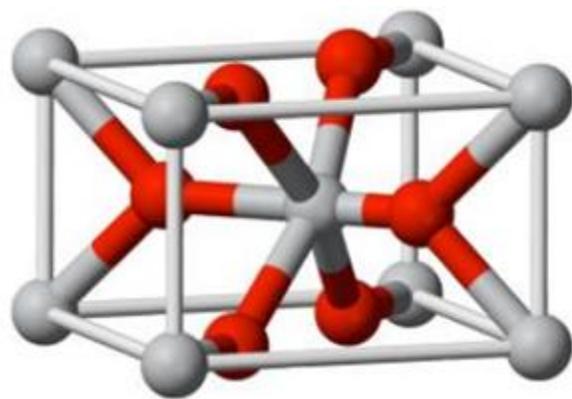
	<b>Rutilo</b>	<b>Anatasa</b>
<b>Estructura cristalina</b>	Cúbica	cúbica
<b>Gravedad específica</b>	4.2	3.9
<b>Dureza (escala de Mohs)</b>	6.0-7.0	5.5-6.6
<b>Coefficiente dieléctrico (debye)</b>	114	31
<b>Índice de refracción</b>	2.71	2.52
<b>Gap de energía (eV)</b>	3.0	3.2
<b>Punto de fusión</b>	1858	Transforma a rutilo a 600°

Las estructuras de la anatasa y del rutilo de  $\text{TiO}_2$  se pueden describir en términos de cadenas de  $\text{TiO}_6$  octaédrico. Las estructuras de las celdas unitarias de los cristales del rutilo y de la anatasa se muestran en las Figuras 3 y 4, cada ion de  $\text{Ti}^{+4}$  está rodeado de un octaedro de seis iones de  $\text{O}^{-2}$ . El octaedro en la anatasa es más distorsionado que en el rutilo, por lo tanto, la simetría de la anatasa es más baja que la ortorrómbica. La distancia entre dos átomos de Ti en la anatasa son mayores ( $3.79 \text{ \AA}$  y  $3.04 \text{ \AA}$  vs.  $3.57$  y  $2.96 \text{ \AA}$  en el rutilo) y las distancias de Ti-O son más cortas en la anatasa que en el rutilo ( $1.934$  y  $1.980 \text{ \AA}$  vs.  $1.949$  y  $1.980 \text{ \AA}$  en el rutilo). Cada octaedro en la estructura de la anatasa es conectada con ocho octaedros vecinos (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000), en la estructura de rutilo, hay diez octaedros vecinos.

Las diferencias antes citadas causan diferentes gravedades específicas y estructuras de banda electrónica entre los dos tipos de  $\text{TiO}_2$ . El mayor gap de energía de la anatasa ( $3.2 \text{ eV}$ ) proporciona una mejor capacidad de oxidación, por lo tanto la estructura de la anatasa es más comúnmente usada en la fotocatalisis.



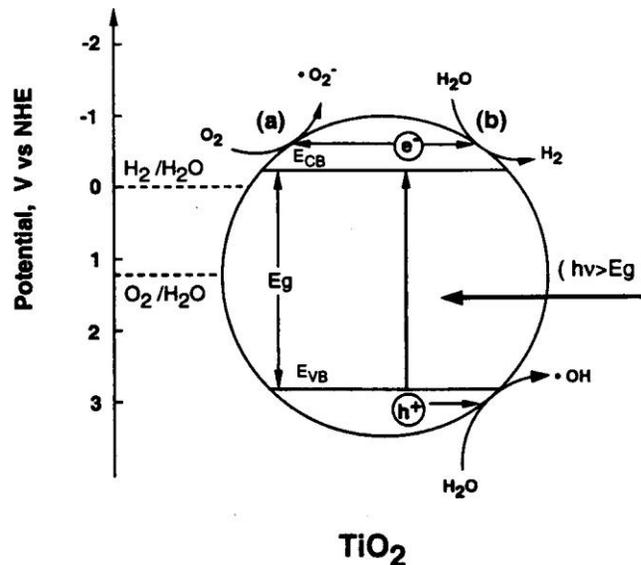
**Figura 4.** Rutilo



**Figura 3.** Anatasa

### 2.5.2 Tecnología de fotocatalisis

El mecanismo de fotocatalisis se lleva a cabo cuando las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son iluminadas con rayos ultravioleta (UV), en los cuales los fotones UV excitan la banda que contiene los electrones de valencia y estos cruzan la banda de conducción, dejando espacios ( $h^+$ ) en la banda de valencia. Si el semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) está en un medio acuoso, los espacios reaccionarán con las moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) produciendo radicales hidroxílicos ( $\text{OH}^\cdot$ ), extremadamente oxidantes y capaces de oxidar el cianuro a cianato ( $\text{CNO}^-$ ) (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000). La Figura 7 ilustra el diagrama de energía y el proceso foto catalítico en una partícula de  $\text{TiO}_2$ .



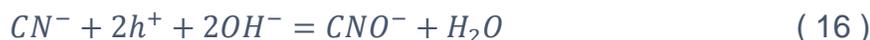
**Figura 5.** Ilustración esquemática de la correlación de energía y el mecanismo redox en la superficie de  $\text{TiO}_2$  (a) con y (b) sin la presencia de oxígeno

Augugliaro (Augugliaro, Blanco, Caceres, & Garcia, 1999) reporta que en un medio acuoso con cianuro, el primer producto de la oxidación fotocatalítica utilizando nanocristales de  $\text{TiO}_2$  es el  $\text{CNO}^-$ , la reacción química que representa este proceso de oxidación es la siguiente:

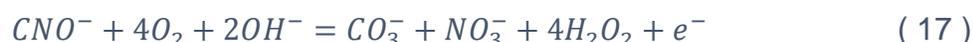
Formación de espacios con luz ultravioleta (luz solar o fuente artificial):



Reacción de los espacios de la banda de Valencia (h) con el ion cianuro:



Una vez lograda esta conversión, el  $CNO^-$  se oxida completamente y los productos finales son principalmente  $CO_2$  y  $NO_3^-$  :



Finalmente la reducción de oxígeno consume los electrones generados por la reacción Ecuación (17) de acuerdo a esta reacción química:



En otro estudio realizado para la degradación fotocatalítica de ferrocianuro se determina que la banda de absorción del  $TiO_2$  es de 350 nm y la degradación de este complejo se llevó a cabo en un tiempo de 10 horas en un rango de pH entre 8-10 con eficiencias de destrucción superiores al 85%.

Esta tecnología no se ha aplicado con éxito a nivel industrial debido al costo del  $TiO_2$ . Este problema se resuelve recuperando y reciclando los microelectrodos de  $TiO_2$ . Sin embargo, las técnicas de filtración actuales han resultado muy deficientes para recuperar las partículas nanométricas de  $TiO_2$  y después poderlas reciclar al proceso foto catalítico de destrucción de cianuro.

Para superar con éxito esta deficiencia, se utilizó el proceso de Electrocoagulación para la recuperación de las nanopartículas de  $TiO_2$  y posteriormente reciclarlas al proceso de destrucción de cianuro. Para separar las partículas de  $TiO_2$  de los hidróxidos de fierro se usa la lixiviación con ácido sulfúrico mediante la siguiente reacción:



## **2.6 Determinación de cianuro libre por método potenciómetro.**

Se basa en la creación de una diferencia de potencial eléctrico por causa de la presencia del cianuro. Este potencial es transmitido por un electrodo selectivo y se compara al potencial de un electrodo de referencia. En este método también debe considerarse el pH arriba de 11 para evitar interferencia de HCN.

### **2.6.1 teoría de operación del electrodo.**

El electrodo selectivo de cianuro consiste de una membrana solida conteniendo una mezcla orgánica de compuestos de plata depositados dentro de la punta del cuerpo epoxico del electrodo. Cuando la membrana está en contacto con una solución de cianuro, los iones plata se disuelven desde la superficie de la membrana.

Los iones plata dentro de la membrana se mueven hacia la superficie para reemplazar los iones disueltos, sujetos a una diferencia de potencial que depende del nivel de cianuro en la solución. Este potencial es medido contra un potencial de electrodo de referencia con un medido digital pH/mV.

La medición del potencial correspondiente al nivel del ion cianuro en solución es descrita por la Ecuación de Nerst (20):

$$E = E_0 + S \log(A) \quad (20)$$

Donde:

E = Potencial de electrodo medido

E<sub>0</sub> = Potencial de referencia (constante)

S = Pendiente del electrodo

A = Concentración del ion en solución

La concentración de ion cianuro en solución, "A", es la actividad o concentración efectiva. La actividad del cianuro, "A", está relacionada a la concentración del ion cianuro, C, por el coeficiente de actividad iónica, "g":

$$A = gC \quad (21)$$

El coeficiente de actividad iónica es variable y enormemente dependiente de la fuerza iónica total. La fuerza iónica está definida como:

$$Fuerza\ iónica = \frac{1}{2}CS_1Z_1^2 \quad (22)$$

Donde:

C<sub>1</sub> = Concentración del ion

Z<sub>1</sub> = carga del ion

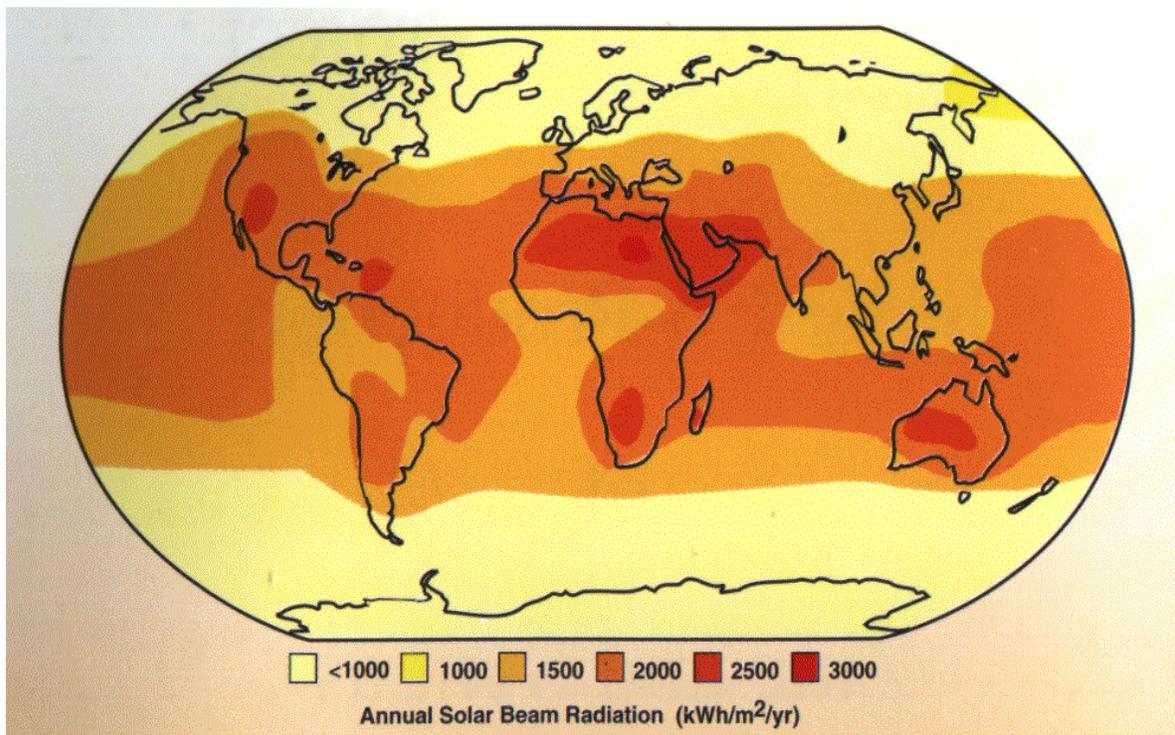
Si el fondo de la fuerza iónica es alto y constante relativo a la sensibilidad de la concentración del ion, el coeficiente de actividad es constante y la actividad es directamente proporcional a la concentración.

El ajustador de fuerza iónica se adiciona a todos los estándares de cianuro y muestras para que así el fondo de fuerza iónica sea alto y constante, relativo a la concentración variable del cianuro. Para el electrodo de cianuro, NaOH es la recomendada como ISA. Otras soluciones pueden ser usadas con tal que ellas no contengan iones que puedan interferir con la respuesta del electrodo selectivo de cianuro.

## 2.7 Radiación solar

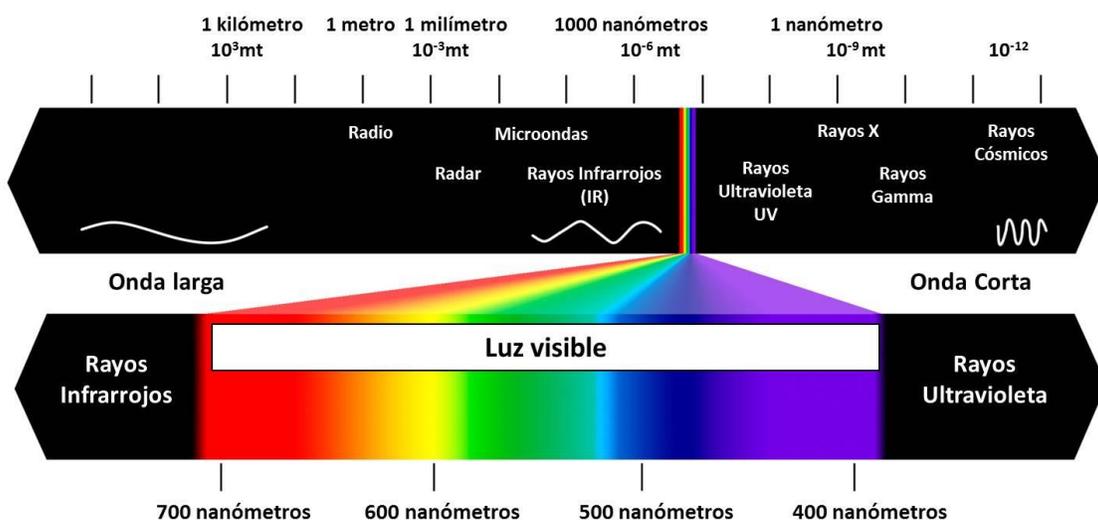
Se conoce como radiación solar al conjunto de radiaciones electromagnéticas que son emitidas por el Sol y que van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La unidad práctica que describe la radiación solar que llega a la tierra es la irradiación o unidad de potencia por metro cuadrado [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] (Insunza, 2007).

Radiación solar media recibida en superficie, expresada en  $\text{W}/\text{m}^2$ . Oscila entre un máximo de unos  $275 \text{ W}/\text{m}^2$  en las regiones despejadas de nubosidad del Sahara y Arabia, hasta un mínimo de  $75 \text{ W}/\text{m}^2$  en las islas brumosas del Ártico. La media global es de  $170 \text{ W}/\text{m}^2$  (Figura. 8).



**Figura 6.** Intensidad de Radiación Solar.

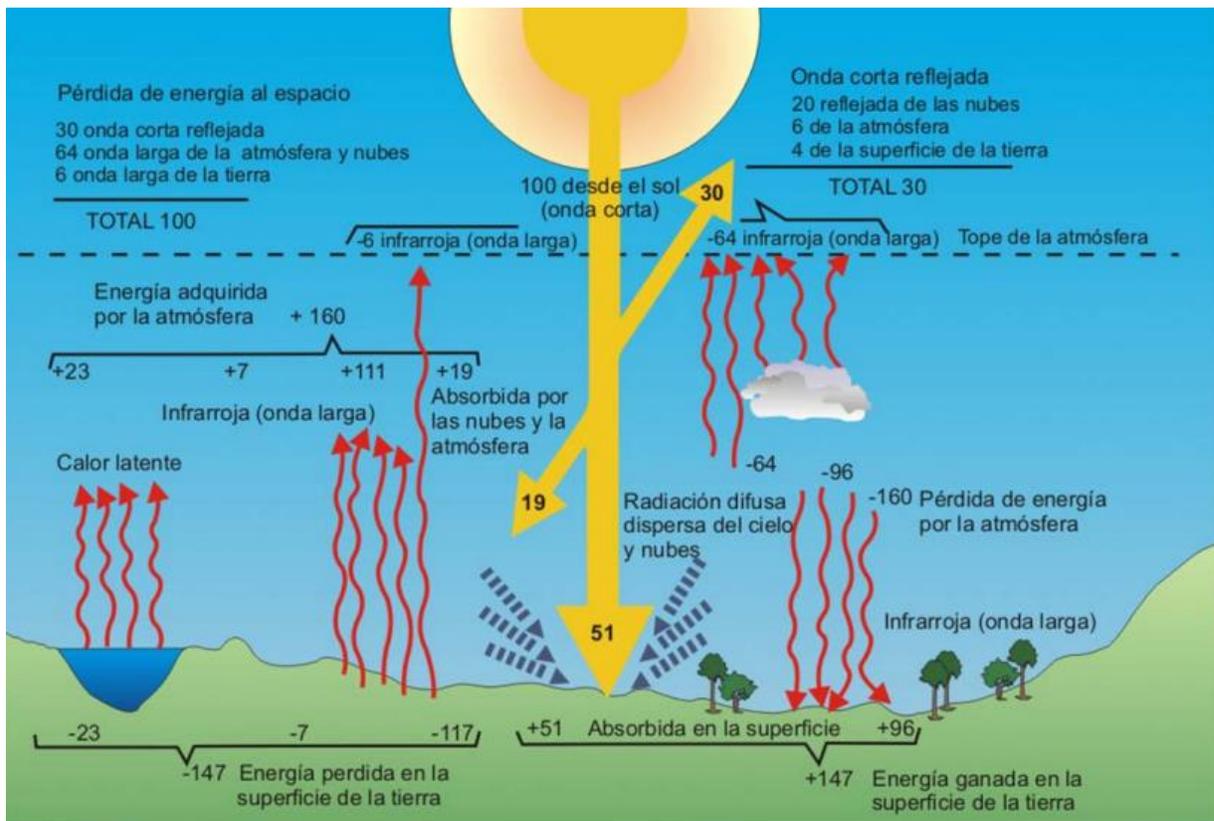
Las radiaciones electromagnéticas, son ondas producidas por la oscilación o la aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas tienen componentes eléctricos y magnéticos. Viajan en el vacío a la rapidez de la luz “c”, transportando energía y cantidad de movimiento desde alguna fuente a un receptor. Existen muchas formas de ondas electromagnéticas que se distinguen por sus frecuencias y longitudes de onda, las cuales viajan en un amplio rango. Esta variación es porque las fuentes que producen las ondas son completamente diferentes. El espectro electromagnético no tiene definidos límites superior ni inferior. La luz, llamada también luz visible o luz blanca, es uno de los componentes del espectro electromagnético, y se define como aquella parte del espectro de radiación que puede percibir el ojo humano. Se puede apreciar en la Figura 9.



**Figura 7.** Espectro Electromagnético y Luz Visible

La radiación solar que llega a la Tierra, se conoce también con el nombre de radiación de onda corta, por los valores de longitud de onda en los que se concentra el máximo de emisión de energía solar. La atmósfera es mayormente transparente a la radiación solar entrante. Considerando, como se ilustran en la

Figura 10 que al tope de la atmósfera llega un 100% de radiación solar sólo un 51% llega directamente a la superficie de la Tierra ya que un 26% es dispersado por la atmósfera como radiación difusa hacia la superficie. Un 19% es absorbido por las nubes y gases atmosféricos. El otro 30% se pierde hacia el espacio, de esto la atmósfera dispersa un 6%, las nubes reflejan un 20% y el suelo refleja el otro 4%. Entonces la radiación solar que llega a la atmósfera puede ser dispersada, reflejada o absorbida por sus componentes. Esto depende de la longitud de onda de la energía transmitida y del tamaño y naturaleza de la sustancia que modifica la radiación (Insunza, 2007).



**Figura 8.** Esquema de la Distribución en el Sistema Tierra-Atmosfera.

### 2.7.1. Cálculo de radiación solar (método Hottel)

El método de Hottel (1976) permite estimar la radiación global para condiciones de atmósfera clara, según la latitud y altura del lugar, así como las características del clima, determinadas según cuatro tipos. El mismo es de los más simples entre los numerosos métodos presentados por los distintos textos clásicos que estudian la radiación solar (Duffie & Beckman , 1991) y su utilidad práctica se ve potenciada cuando es necesario aplicarlo para simulaciones térmicas con radiación solar o, por carecer de solarímetros, se desea estimar datos de días claros en una determinada localidad.

Expresa la transmitancia atmosférica para la radiación directa,  $t_b$ , en función del ángulo cenital,  $qz$ , (mayor transmitancia en dirección vertical, menor hacia el horizonte), de la altura sobre el nivel del mar,  $A$ , en kilómetros, (mayor transmitancia a mayor altura) y del tipo de clima; de la forma:

$$\tau_b = a_0 + a_1 e^{\left(-\frac{k}{\cos\theta z}\right)} \quad (23)$$

Donde  $a_0$ ,  $a_1$  y  $k$  son parámetros ajustados empíricamente. Para el cálculo de estas cantidades, se usan las ecuaciones:

$$a_0 = r_0 [0.4237 - 0.00821(6 - A)^2] \quad (24)$$

$$a_1 = r_1 [0.5055 + 0.00595(6.5 - A)^2] \quad (25)$$

$$k = r_k [0.2711 + 0.01858(2.5 - A)^2] \quad (26)$$

Los valores de  $r_0$ ,  $r_1$  y  $r_k$  están dados en la Tabla II, para distintos tipos de clima. Para estimar la irradiación difusa, sobre superficie horizontal, la correspondiente

transmitancia está dada por una expresión debida a Liu y Jordan (1960) de la forma:

$$\tau_d = 0.2710 - 0.2939\tau_b \quad (27)$$

**Tabla II.** Factores de Corrección Para Algunos Tipos de Clima.

Tipo de Clima	r <sub>0</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>k</sub>
1: Tropical	0.95	0.98	1.02
2: Verano, latitud media	0.97	0.99	1.02
3: Verano, sub-ártico	0.99	0.99	1.01
4: Invierno, latitud media	1.03	1.01	1.00

Por otro lado, para cada día del año y en determinado punto de la tierra es necesario saber cómo influye la variación anual de la distancia tierra-sol en el flujo de la radiación extraterrestre, respecto de la constante solar,  $G_{sc}$ . (1.940 cal/cm<sup>2</sup> min) (Kopp & Lean, 2011).

La ecuación que describe el flujo de energía sobre un plano normal a la radiación solar extraterrestre, a lo largo del año es:

$$G_{on} = G_{sc} \left( 1 + 0.033 \cos \frac{360n}{365} \right) \quad (28)$$

En donde  $G_{on}$  es el flujo de radiación extraterrestre, medida en un plano normal a la radiación, y  $n$  es el número de día del año. La Tabla III contiene información para calcular el valor de  $n$ :

**Tabla III.** Ecuaciones Para Convertir el Día del Mes en el Número del día del Año.

Mes	“n” para el i-ésimo día del mes
Enero	i
Febrero	31 + i
Marzo	59 + i
Abril	90 + i
Mayo	120 + i
Junio	151 + i
Julio	181 + i
Agosto	212 + i
Septiembre	243 + i
Octubre	273 + i
Noviembre	304 + i
Diciembre	334 + i

Entonces, las irradiancias directa y difusa para día claro, sobre plano horizontal, a nivel de la tierra (altura  $A$ ) serán:

$$G_{cb} = \tau_b G_{on} \cos \theta_z \quad (29)$$

$$G_{cd} = \tau_d G_{on} \cos \theta_z \quad (30)$$

y la correspondiente irradiación total estará dada por:

$$G_c = G_{cb} + G_{cd} \quad (31)$$

Por otro lado, en los cálculos solares se requiere la hora solar, mientras que los relojes indican la hora civil, siendo necesario corregir ésta para obtener aquélla

(Duffie & Beckman , 1991). En la práctica la hora civil permite que lugares relativamente cercanos tengan horas iguales, para lo que se han establecido los husos horarios. Como la rotación de la Tierra tiene una velocidad angular de  $15^\circ$  por hora ( $360^\circ$  en 24 horas), este dato significa que rota  $1/4^\circ$  por minuto. Teniendo esto en cuenta, se puede decir, en principio, que *Hora solar* = *hora civil* + 4 ( $L_{st}$  -  $L_{loc}$ ), donde  $L_{st}$  corresponde a la longitud geográfica del *meridiano de referencia* (o estándar), mientras que  $L_{loc}$  es la del *meridiano local*. En el caso de Argentina, el meridiano de referencia tiene el valor  $L_{st}= 60^\circ$ , mientras que para la localidad de Salta, por ejemplo,  $L_{loc} = 65,4^\circ$ . Esto dice que Salta está  $5,4^\circ$  al oeste del meridiano de referencia.

Otra corrección necesaria está dada por el hecho que el Sol se adelanta y se atrasa respecto de la hora solar media, debido a la excentricidad de la órbita terrestre y la inclinación del eje polar de la Tierra respecto del plano de la órbita. Esto da lugar a la ecuación del tiempo, que está dada por la expresión (Spencer, 1971):

$$E = 9.87 \sin 2B - 7.53 \cos B - 1.5 \sin B \quad (32)$$

Donde:

$$B = \frac{360(n - 81)}{364} \quad (33)$$

Y n es el número de día del año. Entonces la ecuación para convertir la hora civil a solar queda:

$$\text{Hora Solar} = \text{Hora Civil} + 4(L_{st} - L_{loc}) + E \quad (34)$$

Otro dato necesario, indicado por  $\varphi$ , o a veces  $\lambda$  o  $L$ , es la *latitud* geográfica, esto es, la posición angular del lugar en donde se encuentre el plano colector, respecto del ecuador terrestre, positivo en el hemisferio norte:  $-90^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ .

También interesa  $\omega$ , el ángulo horario, esto es, el desplazamiento angular del Sol, al este o al oeste del meridiano local, debido a la rotación de la Tierra, negativo por la mañana y positivo por la tarde. El mediodía solar es, por definición,  $\omega = 0^\circ$ . Luego  $\delta$ , la declinación solar, es decir, la posición angular del Sol al mediodía solar, respecto del plano del ecuador, positivo hacia el norte, que puede calcularse aproximadamente mediante la ecuación de Cooper (1969):

$$\delta = 23.45 \sin[2\pi(284 + n)/365] \quad (35)$$

Finalmente, el ángulo cenital  $\theta_z$ , es otro parámetro horario, y determina el ángulo de la posición del Sol respecto de la vertical (que es la normal al plano en cuestión). Su coseno, en términos de los otros parámetros, vale:

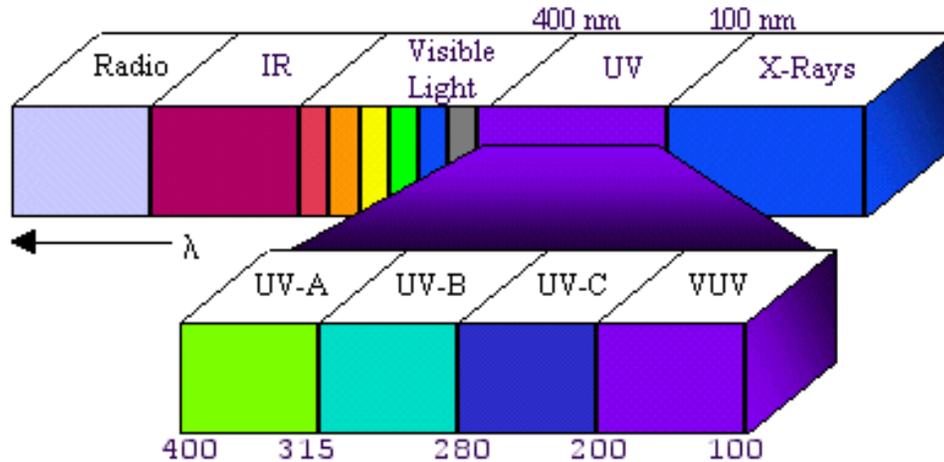
$$\cos \theta_z = \sin \delta \sin \varphi + \cos \delta \cos \varphi \cos \omega \quad (36)$$

### 2.7.2 Radiación solar ultravioleta

La región de la UV, procedente del sol, comprende el intervalo de longitudes de onda de 100 a 400 nanómetros (nm) y se divide en tres bandas: UVA (315 – 400 nm), UVB (280 – 315 nm) y UVC (100 – 250 nm). La radiación solar al penetrar la atmósfera terrestre, el ozono, el vapor de agua, el oxígeno y el dióxido de carbono absorben toda la radiación UVC y casi el 90% de la UVB, pero en menor medida a la UVA. Por lo tanto, la radiación UV, que llega a la superficie terrestre es en su mayor parte son rayos UVA, con aproximadamente 10% de UVB, siendo esta última la que produce daño en la piel agravado por el agujero de ozono que se produce en los polos del planeta y con mayor énfasis en la Antártida.

La radiación ultravioleta tiene una longitud de onda más corta que la luz visible azul o violeta, y produce quemaduras y otros efectos adversos para la salud.

Afortunadamente para la vida en la tierra, la capa de ozono en la estratosfera filtra la mayor parte de la radiación ultravioleta. Figura 11.



**Figura 9.** Región Ultravioleta del Espectro de Radiación.

Los científicos han clasificado la radiación ultravioleta en tres tipos: UVA, UVB y UVC. La capa de ozono de la estratosfera absorbe algunos de estos tipos de radiación ultravioleta, pero no todos:

- UVA: No absorbida por la capa de ozono
- UVB: Parcialmente absorbida por la capa de ozono
- UVC: Completamente absorbida por el oxígeno y el ozono en la atmósfera.

Energía:  $1.5 \times 10^{18}$  kWh/año

28000 veces consumo de energía anual en la tierra

$\lambda = 200 - 50000$  nm

Radiación en la superficie terrestre:

- U.V. : 7%
- Visible : 53%
- Infrarrojo : 40%

### **2.7.2.1 Uso para la desinfección del agua**

La inactividad de microorganismos por irradiación se debe a la absorción de radiación ultravioleta (UV) de alta energía, que causa reacciones fotoquímicas de los componentes fundamentales de las células, perjudicando así su funcionamiento normal.

Según Bolton, el mecanismo de desinfección por UV depende de la absorción de radiación por las proteínas, y por los ácidos nucleicos de un dado microorganismo. La absorción de dosis altas de UV por las proteínas presentes en las membranas celulares lleva a la ruptura de esas membranas y, a la muerte de la célula. La absorción de dosis más bajas de UV por el ADN puede interrumpir la capacidad de microorganismo para reproducirse (Guimarães, Ibáñez, & Lit, 2013).

### **2.7.3. Aplicaciones en la fotocatalisis**

A partir del siglo XX la interacción de la materia con la luz se realiza desde el punto de vista microscópico, considerándola como un proceso de absorción de un fotón que conlleva la creación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón creando excitaciones. La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista ambiental (Garcés Giraldo, Mejía Franco , & Santamaría Arango, 2004).

La luz solar es una energía directa, primaria, abundante y barata que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos para producir procesos fotolíticos. La interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular donde ésta interactúa con un fotón, Ecuación (22), en la que  $A^0$  representa el estado fundamental de la molécula,  $h\nu$  es el fotón absorbido y  $A^0$  la molécula en estado excitado (Marin S, 2002).



A diferencia de la luz artificial, la intensidad de la radiación solar no es constante ya que se ve afectada por factores meteorológicos, varía diariamente y estacionalmente, y depende de la localización geográfica.

### 2.7.3.1 Química solar

Desde los años setenta se ha presentado un gran aumento en el precio de los combustibles fósiles, razón por la cual se han presentado diferentes alternativas para la producción de energía de una manera más limpia. Como bien se sabe, el sol es uno de los recursos energéticos más abundantes pero la recolección, conversión, almacenamiento y distribución de la energía que producen éste se convierten en un gran desafío para los científicos que trabajan en ésta. Por lo tanto, su desarrollo y el crecimiento de las aplicaciones, tendrán gran relevancia en los próximos años. Estas tecnologías se pueden dividir en dos grandes grupos (Jaramillo Páez & Taborda Ocampo, 2006):

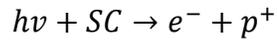
- a) Procesos termoquímicos: en los cuales la radiación solar es convertida en energía termal, la cual a su vez genera una reacción química, que puede ser utilizada como un sustituyente de los combustibles fósiles; un ejemplo clásico es la generación de energía a través de metano como sigue:



En este caso los procesos son factibles gracias a los recursos convencionales de energía.

- b) Procesos fotoquímicos: en este segundo grupo, los fotones solares son absorbidos por un catalizador, generando una reacción que generalmente consiste en la generación del par electrón-hueco, que

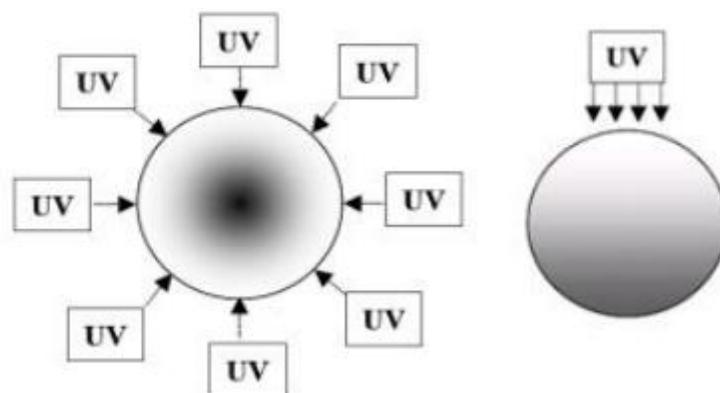
conlleva a nuevos procesos, principalmente de oxidación por la excitación de un semiconductor, como se muestra a continuación:



La fotocatalisis no solo se puede presentar bajo la influencia de la luz solar, sino también se puede generar con luz artificial, con una ventaja adicional, que se puede utilizar una sola longitud de onda, la cual será la que excite al semiconductor para que comience su trabajo. Las reacciones fotoquímicas pueden ser utilizadas para generar síntesis tanto simples como complejas, pero el principal uso es destruir compuestos complejos que son difícilmente degradables, de esta manera los fotones serán tratados como un reactivo más dentro de las reacciones que se plantean para este uso específico.

#### **2.7.3.2 Concentración e iluminación.**

La forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico de ésta en su interior son fundamentales para determinar la concentración óptima del catalizador. Cuando la concentración de TiO<sub>2</sub> es muy alta, se produce un efecto de “apantallamiento”, cuando esto sucede la velocidad de reacción disminuye debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine. La intensidad de iluminación afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de TiO<sub>2</sub>, a mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de catalizador. En la figura 12 se muestra el efecto de apantallamiento en función de la posición de la luz solar de radiación en reactores fotocatalíticos.

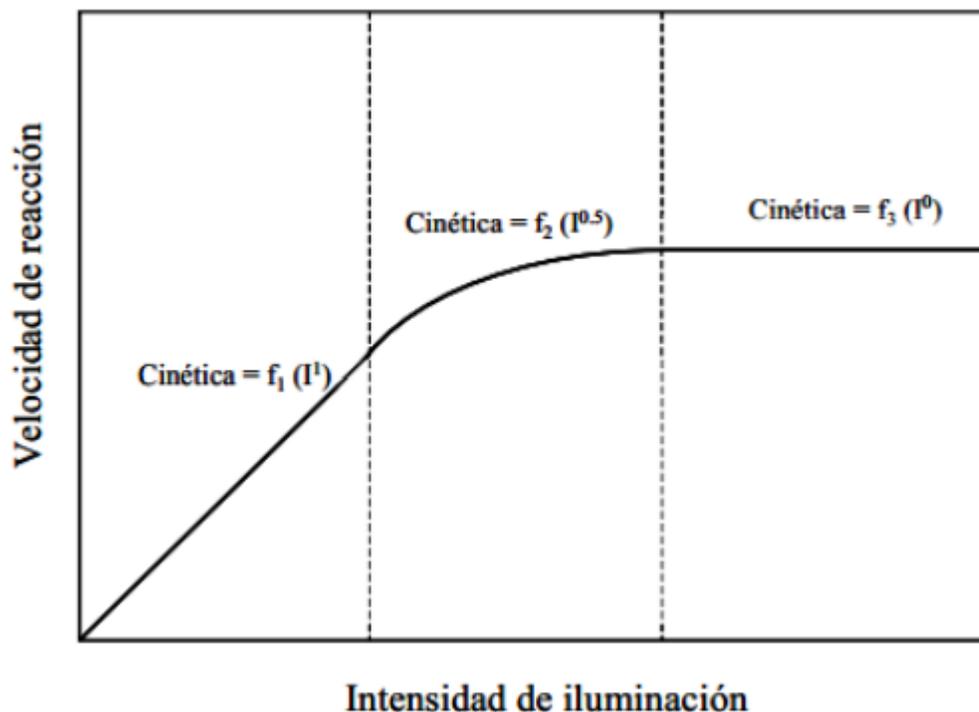


**Figura 10.** Efecto de Apantallamiento en Función de la Posición de la Luz Solar de Radiación en Reactores Fotocatalíticos.

### 2.7.3.3 Flujo de radiación

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción  $r$  es proporcional al flujo radiante  $\Phi$ . Esto confirma la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, que se estimó alrededor de los  $25 \text{ mW/cm}^2$  (Hermann, 2008), la velocidad de reacción  $r$  se vuelve proporcional a  $\Phi^{1/2}$ , lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual la velocidad de reacción es proporcional al flujo de radiación  $\Phi$ .

La figura 11 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de la reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de  $ebv^-$  y  $hbc^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares.



**Figura 11.** Dependencia de la Velocidad de Reacción con la Intensidad de Iluminación

## 2.8 Análisis cinético

### 2.8.1. Modelo de Langmuir–Hinshelwood

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood predice el comportamiento de la velocidad de reacción con la siguiente ecuación (Pavas G. , Camargo , Castro Jones , & Pineda, 2005):

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{kKC}{KC + 1} \quad (23)$$

Donde:

**k**= constante cinética de la reacción

**K**= constante de equilibrio de adsorción de cianuro

**C**= concentración de TiO<sub>2</sub> o AS.

Esta ecuación puede ser linealizada para ajustar los datos experimentales al modelo y encontrar sus respectivas constantes (Tabla IV y Figura 12).

$$-\frac{dt}{dc} = \frac{1}{k} * \frac{1}{C} + \frac{1}{kK} \quad (24)$$

Las constantes k y K se calculan a partir de:

$$y = mx + b \quad (25)$$

$$m = 1/kK \quad (26)$$

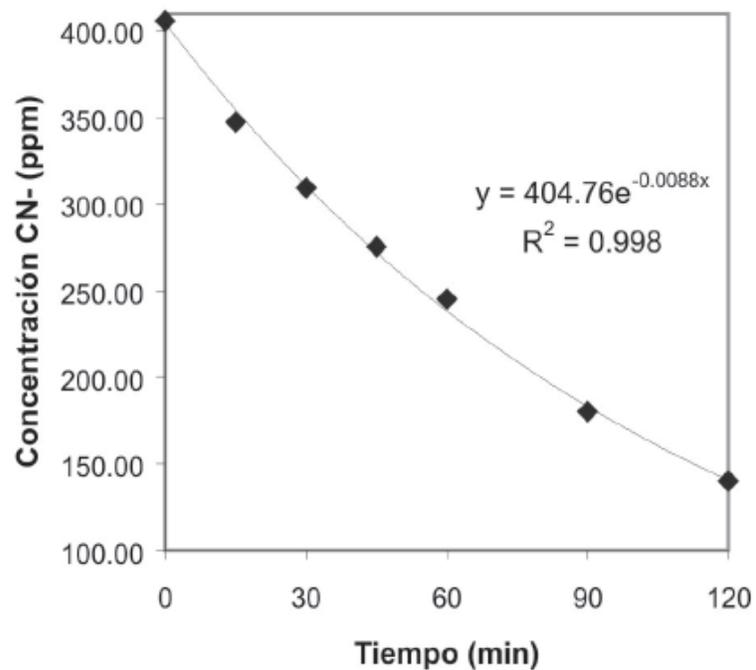
$$b = 1/k \quad (27)$$

$$K = b/m \quad (28)$$

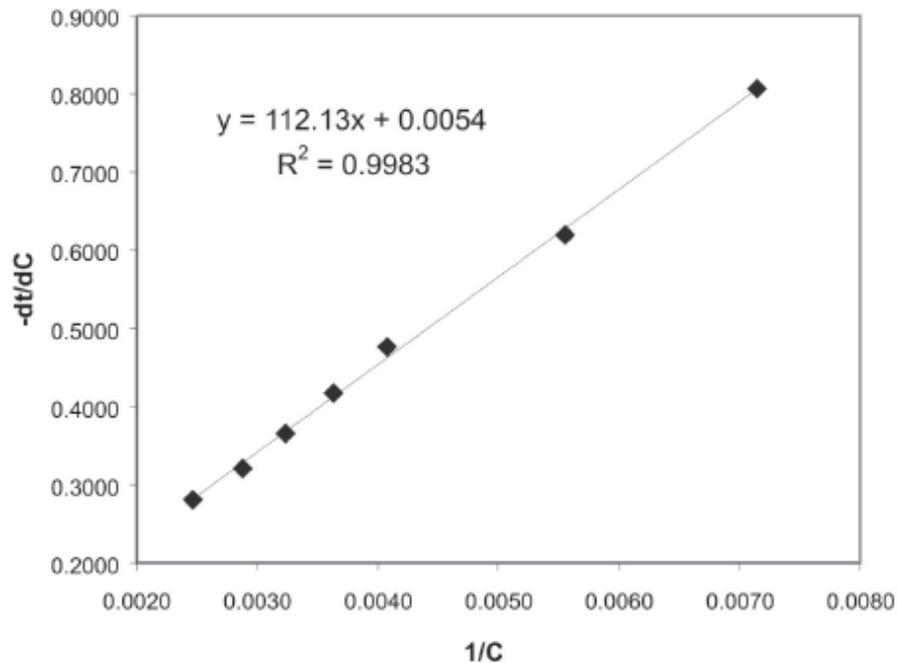
Cuando la constante cinética (k) es mayor que la constante de adsorción (K), significa que el fenómeno controlante para el proceso de recuperación o remoción de los compuestos es la velocidad de adsorción de los contaminantes (etapa 2 de adsorción) sobre la superficie del catalizador en vez de la velocidad de conversión de los mismos (Pavas G. , Camargo , Castro Jones , & Pineda, 2005) (etapa 3 del proceso de adsorción).

**Tabla IV.** Ejemplo de datos experimentales para graficar en el modelo Langmuir- Hinshelwood (Pavas, 2005).

Tiempo (min)	[CN <sup>-</sup> ] ppm	1/C	dt/dC
0	405.74	0.00246463	0.28143884
15	347.56	0.0028772	0.32764652
30	309.46	0.00323144	0.36732077
45	275.54	0.00362924	0.41187456
60	245.34	0.00407598	0.46190933
90	180.02	0.00555494	0.62755309
120	139.98	0.00714388	0.8055143



**Figura 12.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo (Pavas, 2005)



**Figura 13.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$ . (Pavas, 2005).

Las velocidades de reacción calculadas a partir del modelo cinético de primer orden son:

Velocidad de reducción de  $TiO_2$  (Pavas G. , Camargo , Castro Jones , & Pineda, 2005):

$$-r = \frac{-dC_{TiO_2}}{dt} = m * C_{TiO_2} \quad (29)$$

Donde:

-r = Velocidad de reducción del  $TiO_2$

$C_{TiO_2}$  = Concentración del  $TiO_2$

m = pendiente de la gráfica concentración-tiempo

Velocidad de reducción de As:

$$-r = \frac{-dC_{As}}{dt} = m * C_{As} \quad (30)$$

Dónde:

**-r** = Velocidad de reducción del As

**C<sub>As</sub>** = Concentración de As

**m** = pendiente de la gráfica concentración-tiempo

### **2.8.1.1 Cálculo de orden de la reacción.**

Para calcular el orden de la reacción se calcula:  $\ln(C_f/C_o)$ , donde  $C_f$  es la concentración final y  $C_o$  es la concentración inicial, posteriormente los datos de  $\ln(C_f/C_o)$  y tiempo se les aplica regresión lineal para conocer el coeficiente de correlación y de esta forma verificar el orden de la reacción 1.

### **2.8.2. Etapas de la catálisis heterogénea.**

Para que la reacción entre el adsorbato (dióxido de titanio o arsénico) y el adsorbente (hidróxidos de fierro) tenga lugar es necesario que se den las siguientes etapas (Vicuña & Tuñon, 2006):

- 1) Difusión de las moléculas de reactivos hasta la superficie del sólido
- 2) Quimiadsorción o fisiadsorción (depende del valor de  $\Delta H$  del sistema) de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie
- 3) Reacción química sobre la superficie
- 4) Desorción de los productos de la superficie
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida

El más lento de todos estos procesos determinará la velocidad de reacción. Las etapas 1 y 5 de difusión dependen de la temperatura, de la presión, y de la concentración del adsorbato y en general son rápidas, por lo tanto cualquiera de los pasos 2, 3 o 4 puede ser el paso limitante (el más lento), Langmuir asumió que el paso 2 o 3 de la reacción en superficie es el paso lento del proceso,

para conocer cuál de estos pasos es el paso limitante es necesario conocer los valores de las constantes cinética y de adsorción, cuando la constante cinética es mayor que la constante de adsorción, el fenómeno controlante o etapa más lenta del proceso, es la adsorción (quimiadsorción o fisiadsorción) sobre la superficie del adsorbente (etapa 2). Cuando la constante de adsorción es mayor que la constante cinética la etapa más lenta es la reacción química sobre la superficie (etapa 3).

### III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se realizó la oxidación de cianuro usando el proceso de la fotocatalisis usando luz solar como fuente de iluminación con nanopartículas de dióxido de titanio, posteriormente se realizó el estudio cinético.

#### 3.1 Determinación de cianuro

##### 3.1.1 Análisis potenciométrico

Este método se basa en la creación de una diferencia de potencial eléctrico causado por la presencia de cianuro. Este potencial es transmitido por un electrodo selectivo y se compara el potencial de un electrodo de referencia. En este método deben considerarse  $\text{pH} > 11$  para evitar formación de HCN.

##### 3.1.2 Equipo utilizado

Para realizar la curva de calibración se usó un potenciómetro marca Hanna modelo HI422, con tres electrodos, uno de referencia, otro de cianuro y otro de temperatura, ver Figura 16.



Figura 14. Potenciómetro Hanna modelo HI422.

### **3.2 Calibración del potenciómetro.**

Se preparó un estándar de 1000 ppm de cianuro y cinco diluciones sucesivas para obtener estándares de 260, 100, 10, 1 y 0.1 ppm de cianuro libre.

Para preparar un estándar de 1000 ppm de cianuro: poner 1.88 g anhídros grado reactivo de NaCN o 2.50 g anhídros grado reactivo de KCN en un matraz volumétrico de 1000 ml Adicionar 10 ml de ISA (ajustador de fuerza iónica) y 500 ml de agua destilada para disolver el sólido, aforar con agua a los 1000 ml.

Para preparar el estándar de 260 ppm se tomaron 25 ml del estándar de 1000 ppm y se introdujeron en un matraz aforado de 500 ml, se adicionaron 2.5 ml de ISA y se aforo con agua destilada.

Para preparar el estándar de 100 ppm se tomaron 25 ml del estándar de 260 ppm y se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml, se adicionaron 2.5 ml de ISA y se aforo con agua destilada.

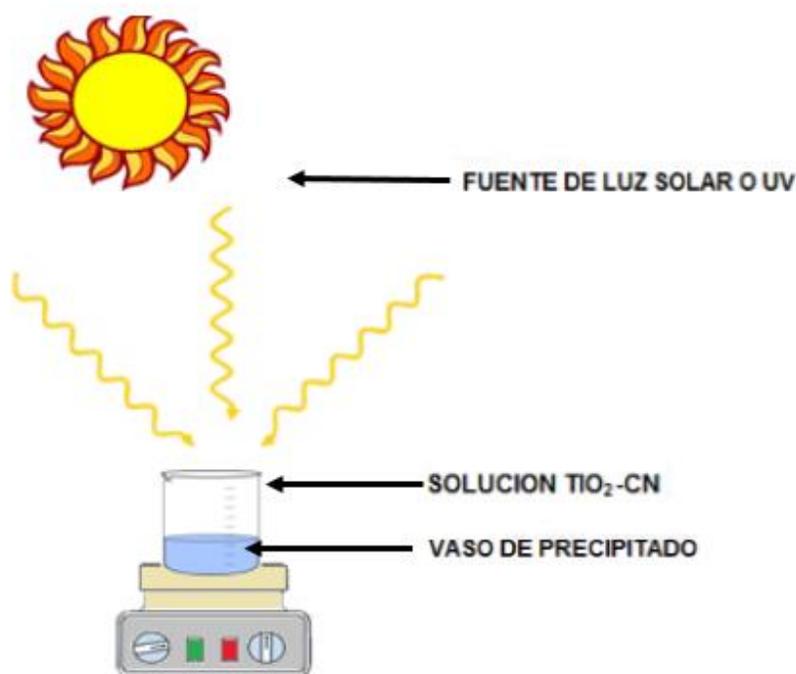
Para preparar el estándar de 10 ppm se tomaron 25 ml del estándar de 100 ppm y se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml, se adicionaron 2.5 ml de ISA y se aforó.

Para el estándar de 1 ppm se tomaron 25 ml de estándar de 10 ppm, se adicionaron 2.5 ml de ISA y se aforo con agua destilada. Para preparar el estándar de 0.1 ppm se tomaron 25 ml del estándar de 1 ppm y se introdujeron en un matraz aforado de 250 ml, se adicionaron 2.5 ml de ISA y se aforo con agua destilada.

### **3.3 Pruebas de fotocatalisis.**

Las pruebas de oxidación fotocatalítica de cianuro se realizaron en un vaso de precipitado de 1000 ml. Se usó una concentración de catalizador de 0.25, 0.50 y 0.75 g/l de dióxido de titanio Degussa P-25, el cual es reconocido por su alta

actividad fotocatalítica, lo cual lo hace el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales; la concentración de cianuro inicial fue de 1000 ppm, esta solución se preparó a partir de NaCN, reactivo analítico de pureza del 95%, fabricado por productos químicos de Monterrey, como fuente de iluminación se usó la luz solar, durante un tiempo de 50 minutos con agitación, colocando el vaso de precipitados en un área donde recibiera una radiación directa como se muestra en la Figura 15.



**Figura 15.**Diagrama Esquemático para la Oxidación Fotocatalítica de CN<sup>-</sup>.

### 3.3.1. Condiciones iniciales

Primeramente se reportaron las condiciones iniciales de las pruebas de cada muestra con diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> como se muestra en la Tabla V. Se mantuvo una temperatura de 19.5°C, una agitación de 500 rpm y pH 11.

**Tabla V.** Condiciones iniciales de las disoluciones.

<b>Muestra No.</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (g/l)</b>	<b>pH</b>	<b>CN<sub>inicial</sub> (ppm)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
1	0.25	11	100	30
2	0.50	11	100	30
3	0.75	11	100	30
4	0.25	11	200	30
5	0.50	11	200	30
6	0.75	11	200	30
7	0.25	11	300	30
8	0.50	11	300	30
9	0.75	11	300	30
10	0.25	11	400	30
11	0.50	11	400	30
12	0.75	11	400	30

### **3.4 Caracterización del producto sólido obtenido de EC con TiO<sub>2</sub>**

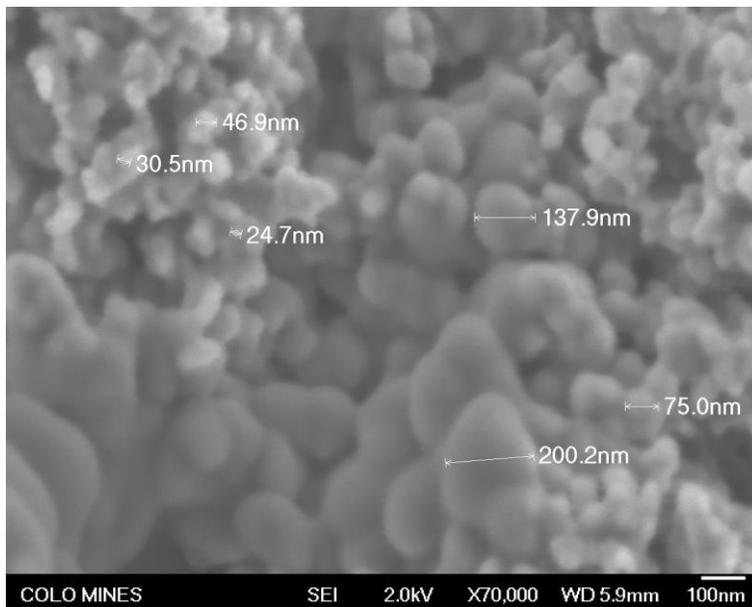
Después de la filtración, el producto sólido se secó en un horno a 90°C, posteriormente se analizó en el microscopio electrónico de barrido y difracción de rayos X con el fin de comprobar la presencia de dióxido de titanio.

### **3.5 Caracterización del TiO<sub>2</sub> usando el microscopio electrónico de barrido.**

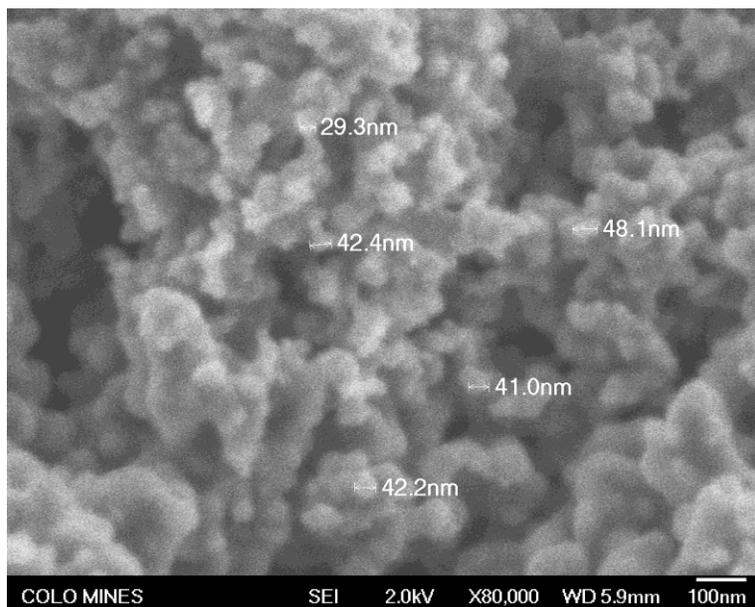
Se analizó el dióxido de titanio usado en la pruebas de fotocatalisis, obteniendo las micrografías de las figuras 16 y 17.

### **3.6 Micrografía de barrido.**

Se analizó el dióxido de titanio usando en las pruebas de fotocatalisis, las micrografías obtenidas se muestran en la siguiente figura:



**Figura 16.** Partículas de TiO<sub>2</sub> a)



**Figura 17.** Partículas de TiO<sub>2</sub> b)

La caracterización del fotocatalizador revelan en sus micrografías imágenes (Figura 16 y 17) de las que se puede deducir que el tamaño de partícula van de los 46.9 nm a los 200 nm, siendo estas últimas un aglutinado de partículas del

dióxido de titanio. Esto indica que se cuenta con una gran área superficial, por lo que, con pequeñas cantidades (tal y como se usan los catalizadores), se tiene una infinidad de partículas dispersas en la solución, actuando cada una como un sitio activo donde se produce la fotocatalisis.

### **3.7 Determinación de la cinética de la reacción fotocatalítica.**

Con los estándares anteriores se procedió a la calibración del potenciómetro con la temperatura de 20°C y así obtener las curvas de calibración. Las curvas de calibración deben presentar una tendencia lineal con una pendiente de  $-57 \text{ mV} \pm 3 \text{ mV}$  por cada ciclo logarítmico lo que representa que el electrodo está en óptimas condiciones de operación.

Usando el modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood (L–H) se grafica una curva que representa el  $\ln(C_0/C)$  (logaritmo natural del cociente concentración inicial de cianuro y concentración final del mismo) versus el tiempo de la reacción (expresado en minutos), determinando la cinética que sigue la reacción oxidativa. El cual fue utilizado para determinar el valor de la constante cinética, así como también la constante de equilibrio de adsorción del cianuro sobre la superficie del fotocatalizador.

### **3.8 Cálculo de radiación solar.**

Se utilizó el método de Hottel para realizar los cálculos y determinar la cantidad de radiación solar absorbida por las disoluciones y la hora solar específica a la que se realizaron los experimentos. Esto, con el fin de analizar el efecto cuantitativo de la radiación solar en el presente trabajo.

### **3.9 Determinación del porcentaje de eliminación de cianuro sin el uso de un catalizador.**

Se realizó una prueba adicional que consistió en realizar la misma metodología pero sin el uso del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), esto, con el objetivo de corroborar que la

biodegradación del contaminante es mucho más eficiente y rápida haciendo uso del dióxido de titanio.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Curva de calibración.

Se ha reportado que la tasa inicial de degradación fotocatalítica de muchos contaminantes es una función de la concentración de fotocatalizador (Kawaguchi, 1994). Se evaluó el efecto de la concentración de TiO<sub>2</sub> en la tasa de degradación fotocatalítica de cianuro a pH 11. Inicialmente se obtuvieron los datos que se muestran a continuación:

**Tabla VI.** Concentración inicial de TiO<sub>2</sub>

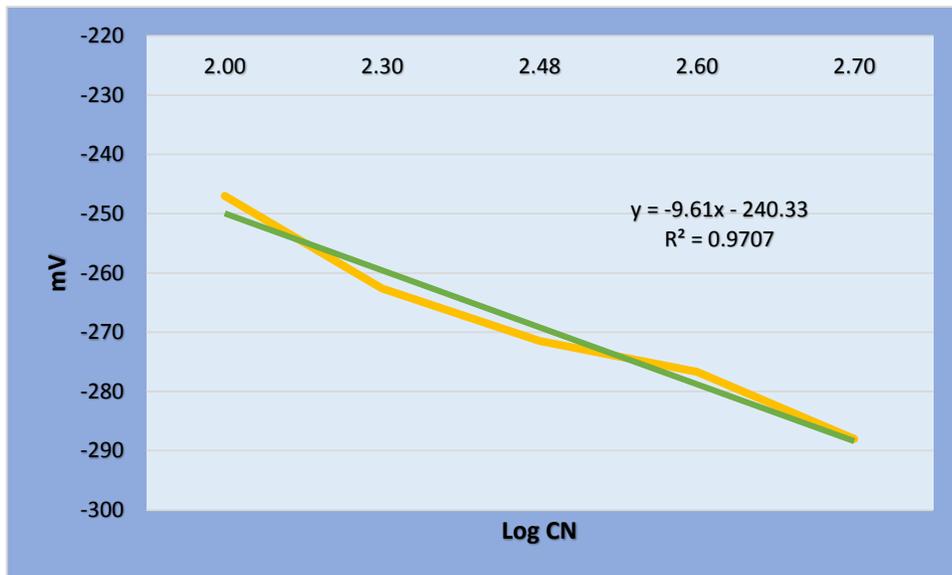
TiO <sub>2</sub> (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mV)	log CN
0	0	100	-247	2.00
0	0	200	-262.6	2.30
0	0	300	-271.5	2.48
0	0	400	-276.7	2.60

En la Tabla VI se muestran los datos a tiempo cero de la experimentación, donde no se ha añadido el TiO<sub>2</sub>, así como el cálculo logarítmico de cada concentración de cianuro y la potencia eléctrica medida con el potenciómetro antes de iniciar con la preparación de disoluciones.

La Figura 18 presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación, R<sup>2</sup> de 0.8987 y obedece a la ecuación:

$$y = -9.61x - 240.33 \quad (31)$$

Donde “y” corresponde al potencial eléctrico y “x” a la concentración de cianuro en ppm en condiciones iniciales. De aquí se puede concluir que a mayor concentración de cianuro, menor potencial eléctrico.

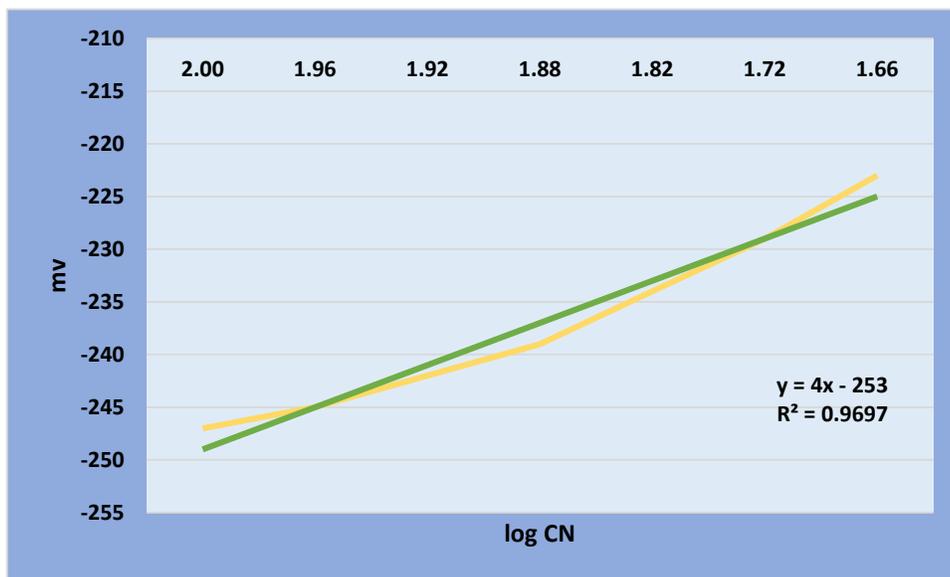


**Figura 18.** Curva de calibración inicial.

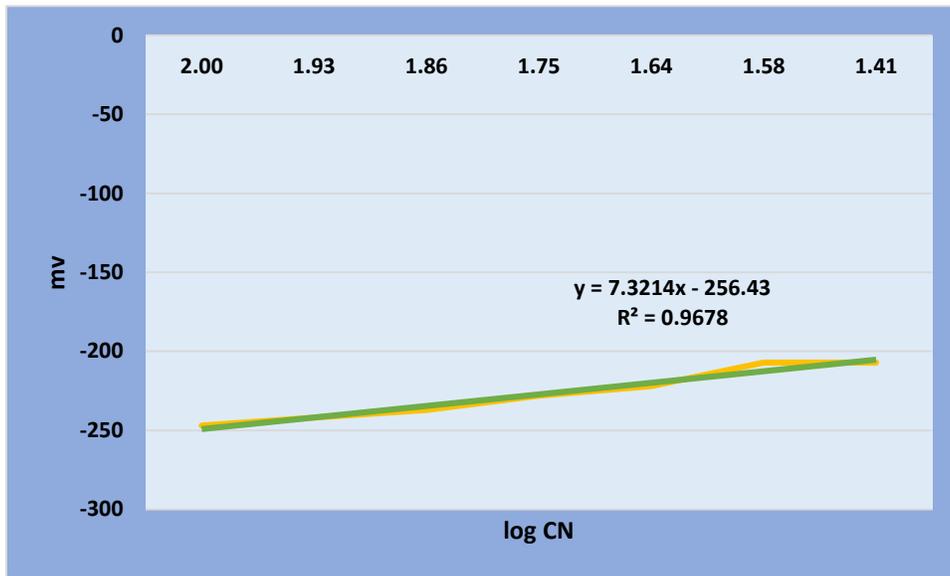
#### 4.2. Resultados de las pruebas de fotocátalisis.

Al someter las distintas soluciones a la radiación solar, y usando los datos presentados anteriormente para la realización de las curvas de calibración, se obtuvieron los siguientes resultados.

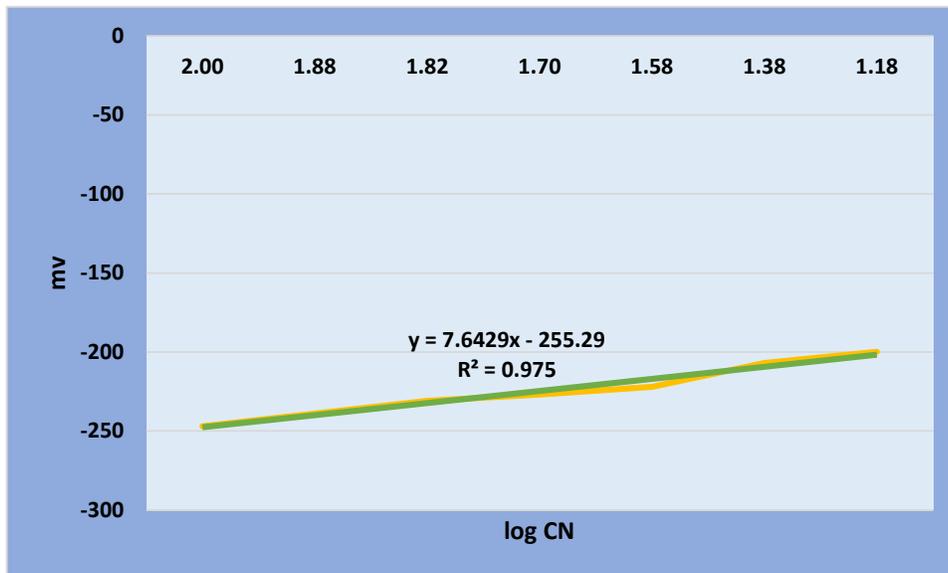
##### 4.2.1. 100 ppm



**Figura 19.** Curva de calibración para 100 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>



**Figura 20.** Curva de calibración para 100 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.50 g/l de TiO<sub>2</sub>



**Figura 21.** Curva de calibración para 100 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.75 g/l de TiO<sub>2</sub>

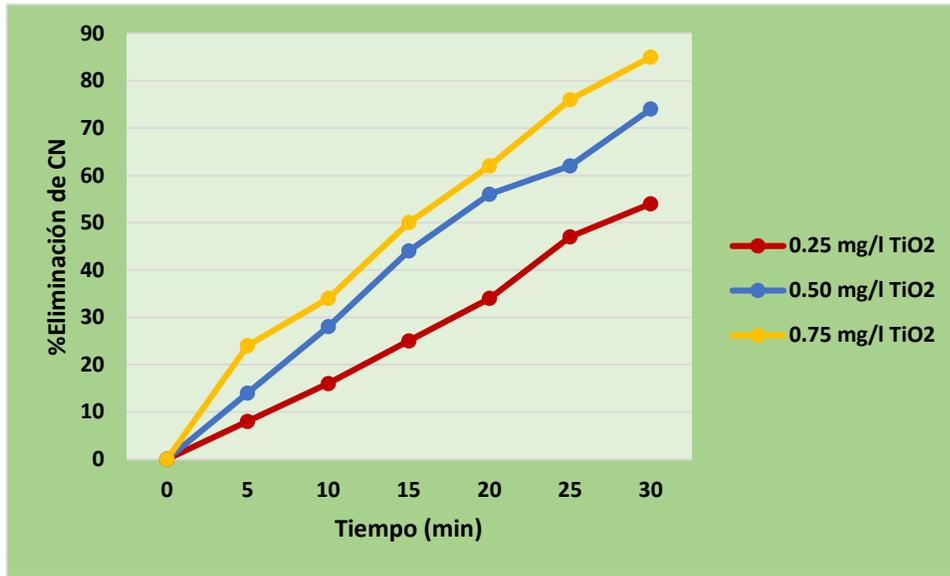


Figura 22. Porcentaje de Eliminación para disolución de 100 ppm

#### 4.2.2. 200 ppm

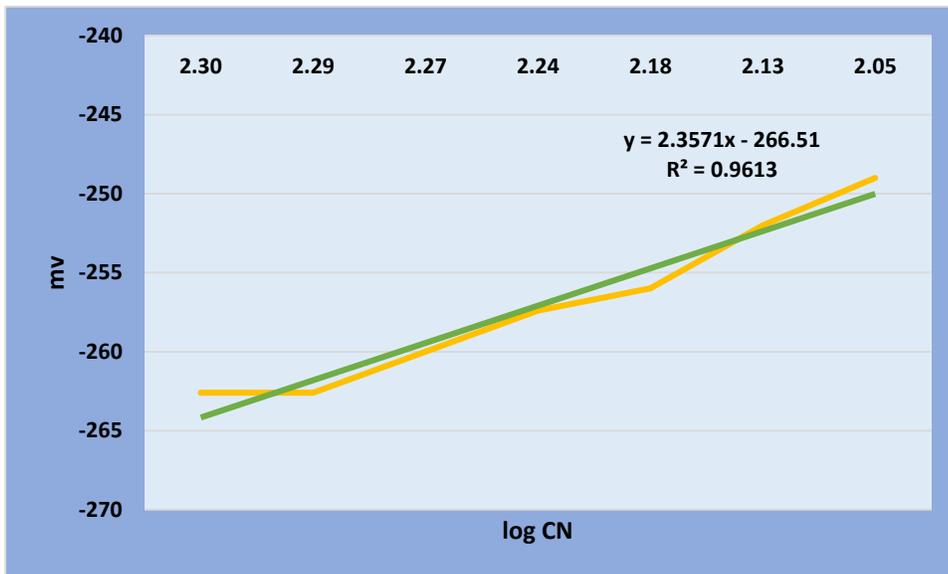


Figura 23. Curva de calibración para 200 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>

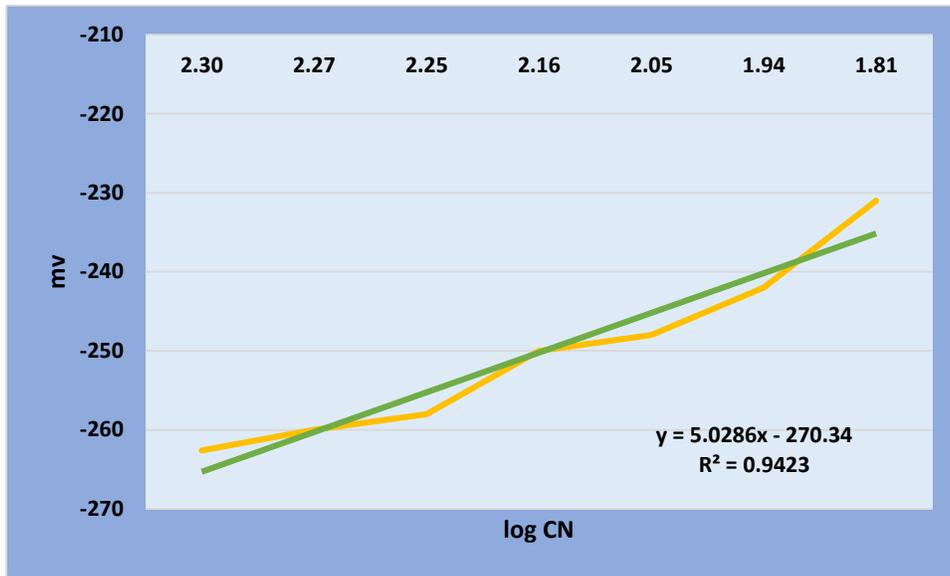


Figura 24. Curva de calibración para 200 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.50 g/l de TiO<sub>2</sub>

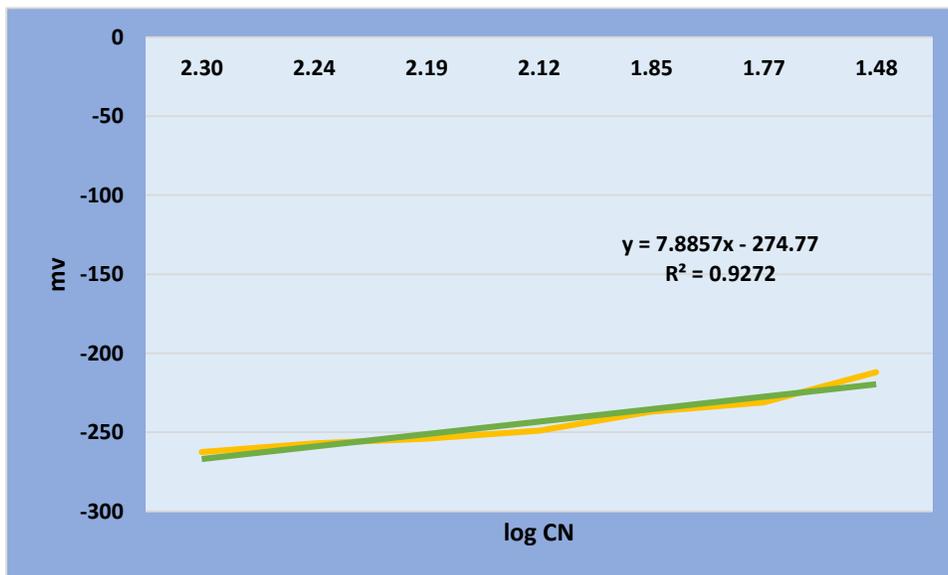
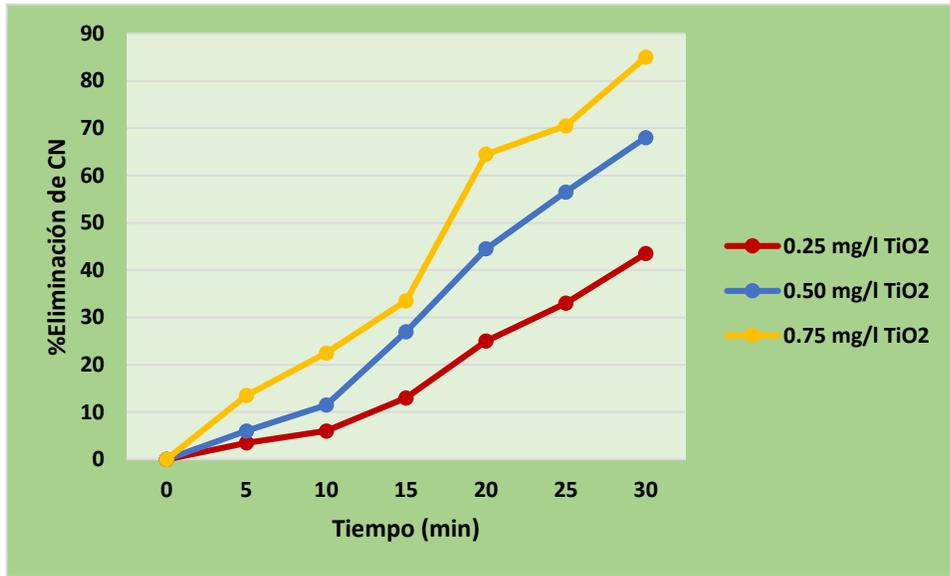
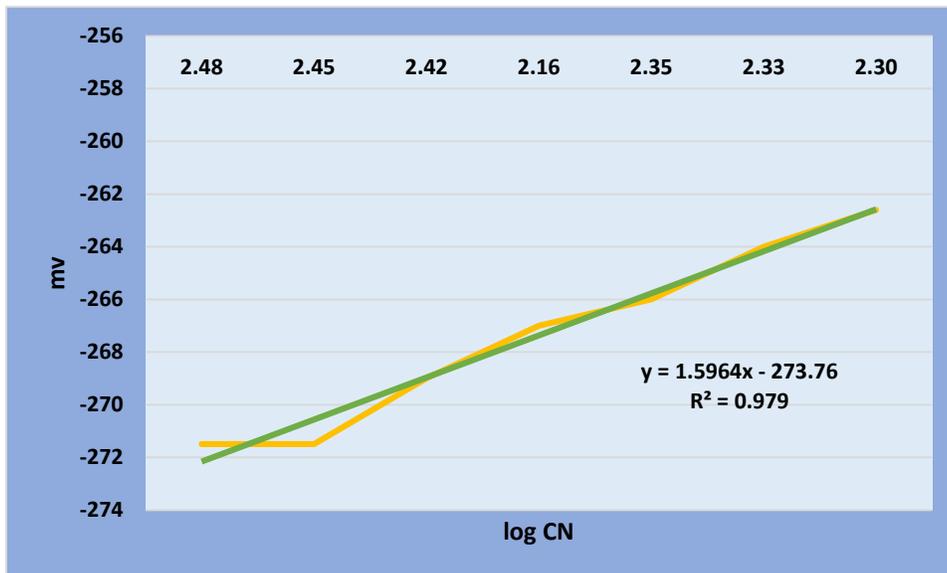


Figura 25. Curva de calibración para 200 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.75 g/l de TiO<sub>2</sub>

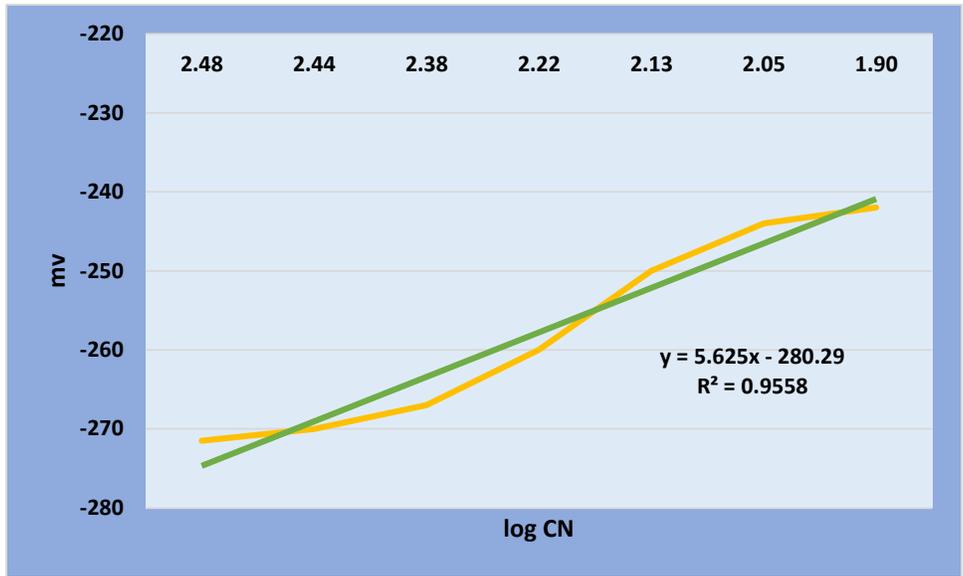


**Figura 26.** Porcentaje de eliminación para disolución de 200 ppm.

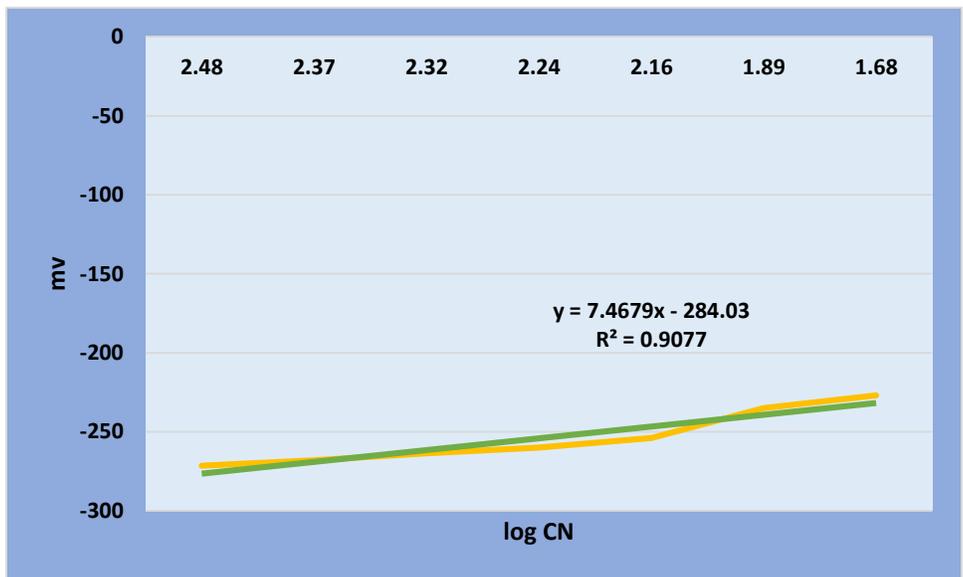
#### 4.2.3 300 ppm



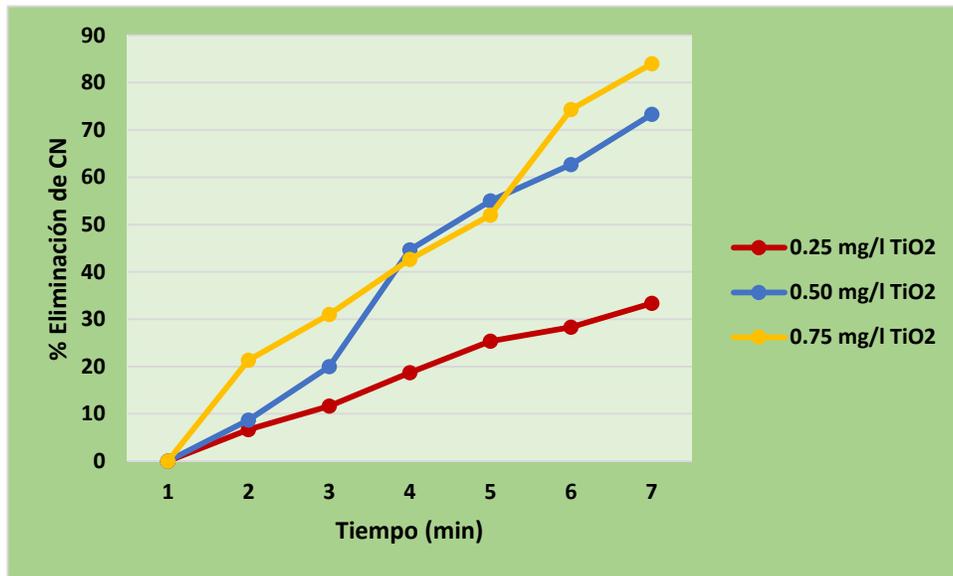
**Figura 27.** Curva de calibración para 300 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>



**Figura 28.** Curva de calibración para 300 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.50 g/l de TiO<sub>2</sub>

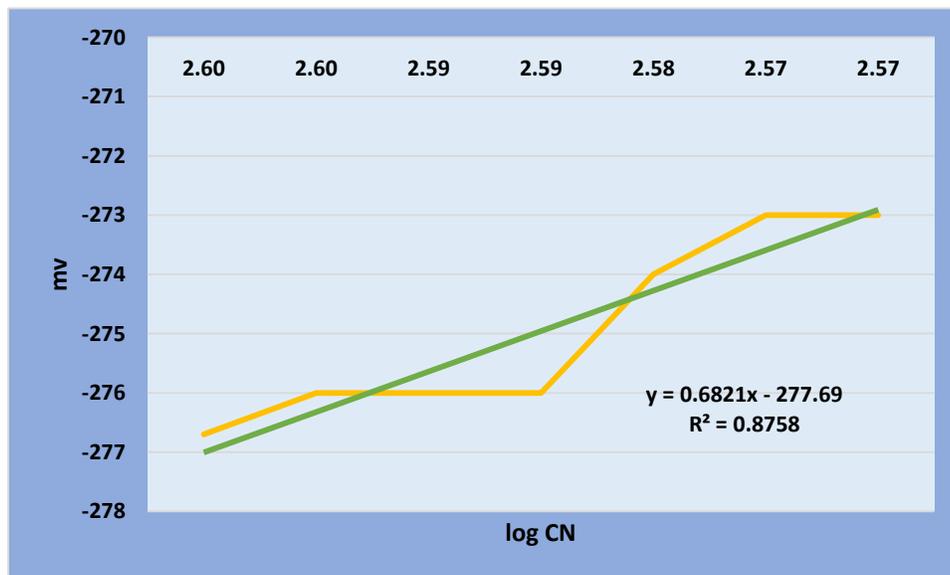


**Figura 29.** Curva de calibración para 300 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.75 g/l de TiO<sub>2</sub>

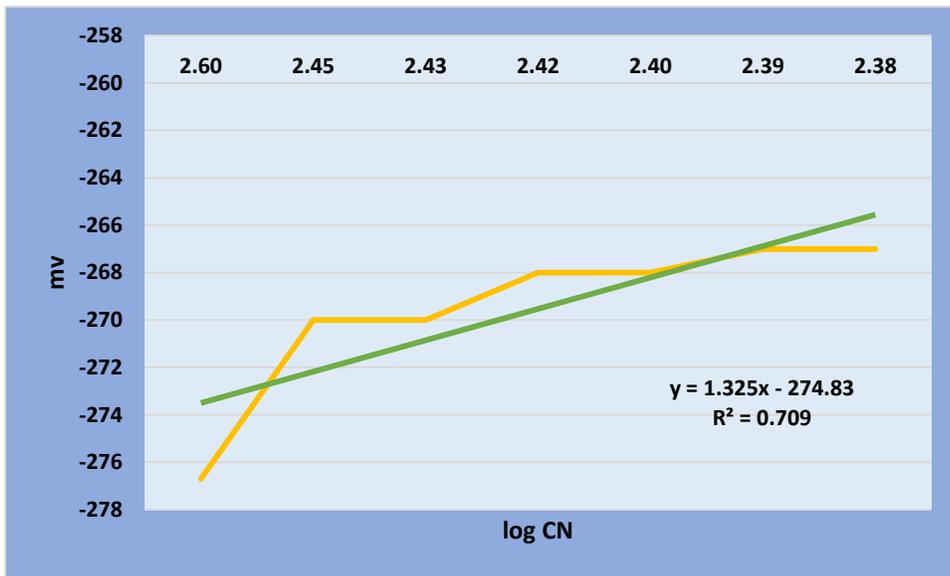


**Figura 30.** Porcentaje de eliminación para disolución de 300 ppm

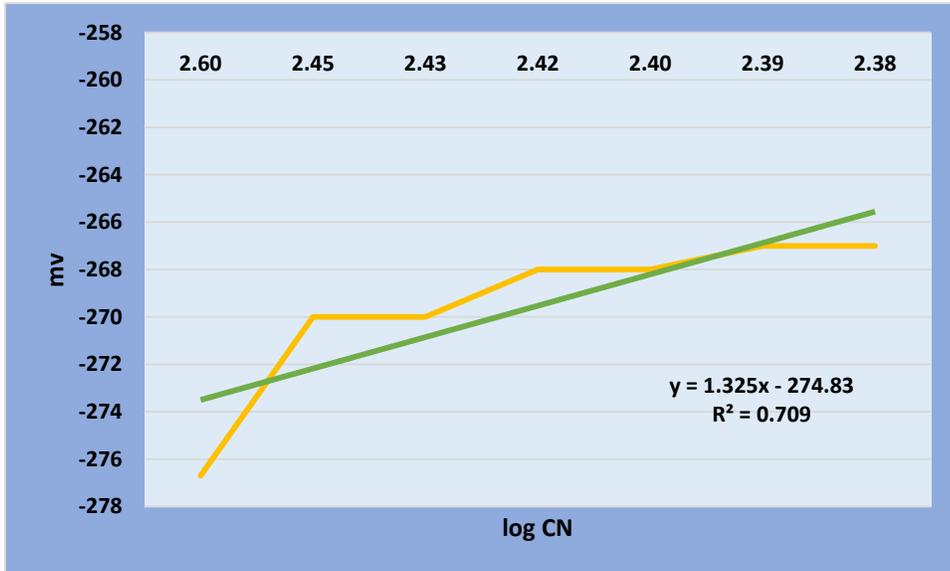
#### 4.2.4 400 ppm



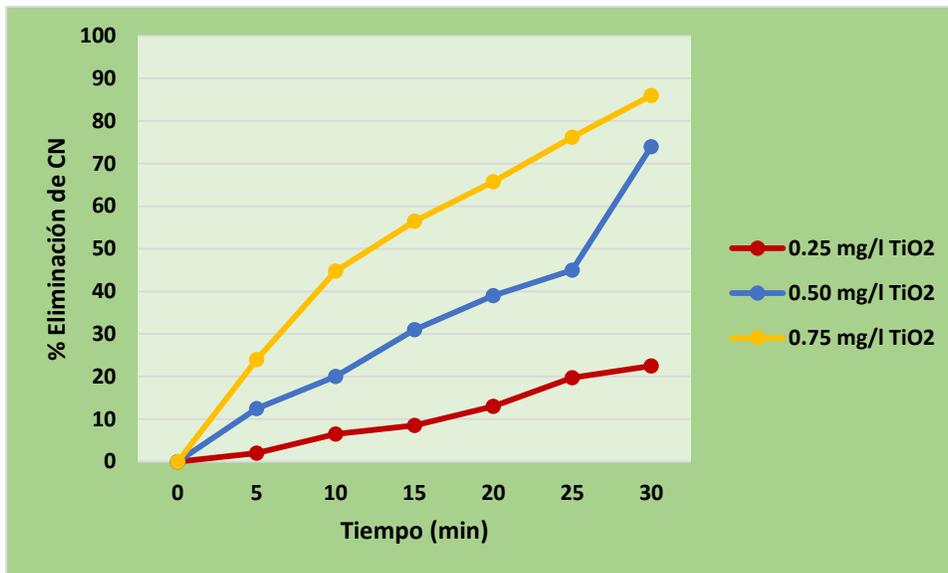
**Figura 31.** Curva de Calibración para 400 ppm de CN<sup>-</sup> y 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 32.** Curva de calibración para 400 ppm de  $\text{CN}^-$  y 0.50 g/l de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 33.** Curva de calibración para 400 ppm de  $\text{CN}^-$  y 0.75 g/l de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 34.** Porcentaje de eliminación para disolución de 400 ppm

Estos resultados verifican que los niveles de la degradación de cianuro aumentan con el TiO<sub>2</sub>, llevándolo a una concentración de hasta 15 ppm. Este crecimiento se debe al incremento volumétrico de la absorción de fotones a causa de la fotocatalisis, por lo tanto, se proporciona una cantidad más alta de carga por unidad de volumen para la oxidación del cianuro.

Sin embargo, mientras la carga es incrementada más allá del valor óptimo, la velocidad de degradación va en detrimento debido al incremento de la opacidad de suspensión y a la dispersión de la luz. La profundidad de penetración de los fotones UV baja y menos partículas de dióxido de titanio pueden ser activadas. Por lo tanto, en el estudio, una carga de TiO<sub>2</sub> de 0.075 g/l que corresponde al más alto valor de absorción de fotones incidentes (producto de la fotocatalisis) puede ser usado en futuros experimentos para la posterior aplicación en la industria.

#### 4.2.5 Eliminación de cianuro sin uso del TiO<sub>2</sub>

La figura 35 muestra el comportamiento del cianuro en las diferentes disoluciones al exponerse a la luz solar sin haber añadido previamente un catalizador (TiO<sub>2</sub>).

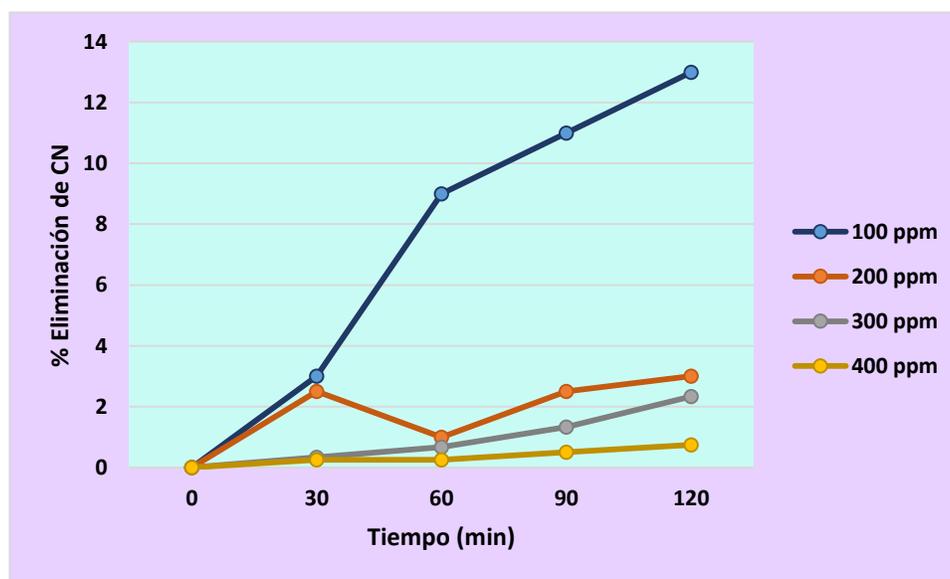


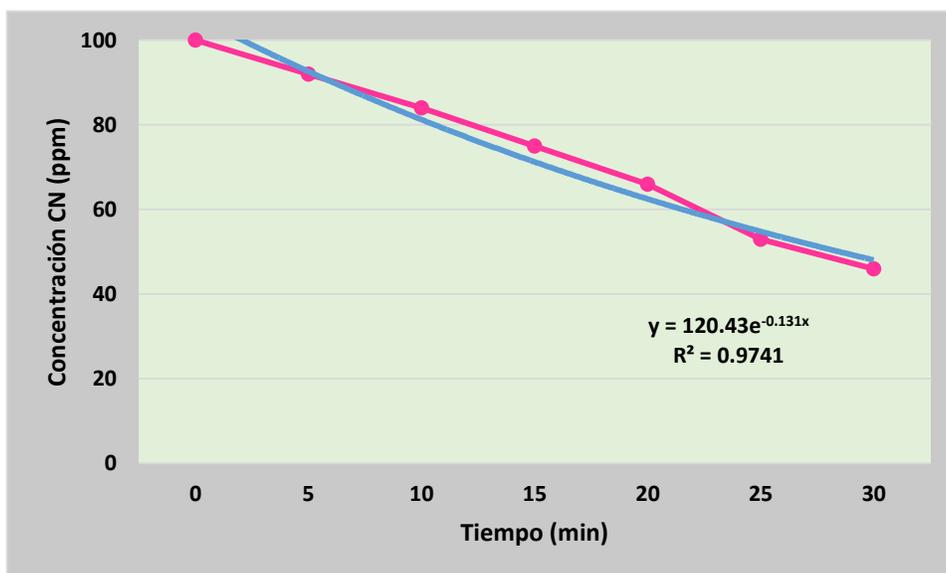
Figura 35. Gráfica %eliminación vs tiempo sin el uso del TiO<sub>2</sub>.

### 4.3 Cinética de la reacción

#### 4.3.1 Obtención de datos cinéticos

##### 4.3.1.1 Muestra 1 (100 ppm). TiO<sub>2</sub> (0.25 g/l)

En la gráfica 36 se tienen los datos de tiempo contra concentración de CN<sup>-</sup>.



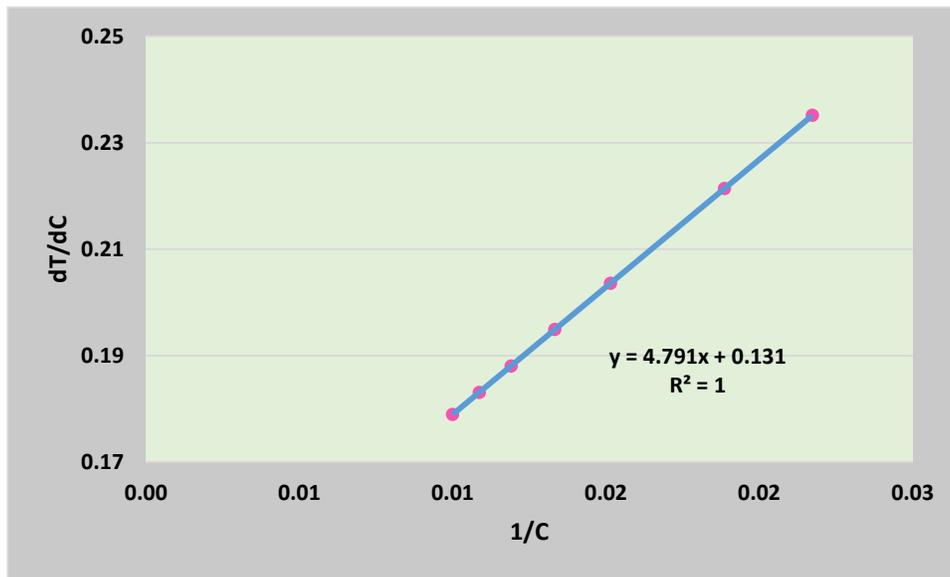
**Figura 36.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 1 de 100 ppm.

A los datos de la tabla XIX (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla VII.** Coeficiente de Correlación para la muestra 1

<b>R</b>	0.9869
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9741
<b>b</b>	4.6598
<b>m</b>	3.64

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XIX (Anexo A):



**Figura 37.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 1 de 100 ppm.

**Tabla VIII.** Coeficiente de Correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 1.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>1</b>
<b>b</b>	0.131
<b>m</b>	4.791

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

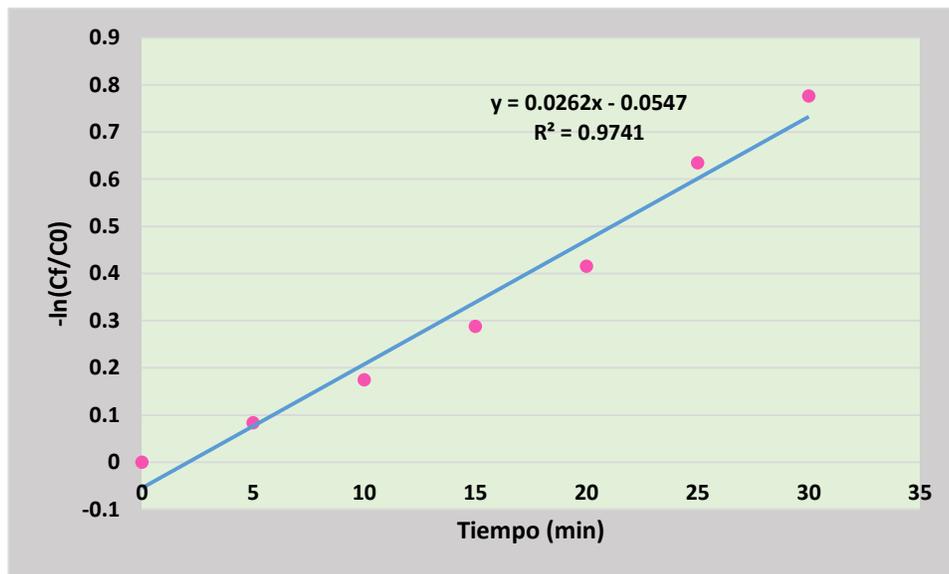
**Tabla IX.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>7.63358779 <math>g L^{-1} min^{-1}</math></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.02734293 <math>L g^{-1}</math></b>

De la tabla anterior se observa que la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de

conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminantes sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

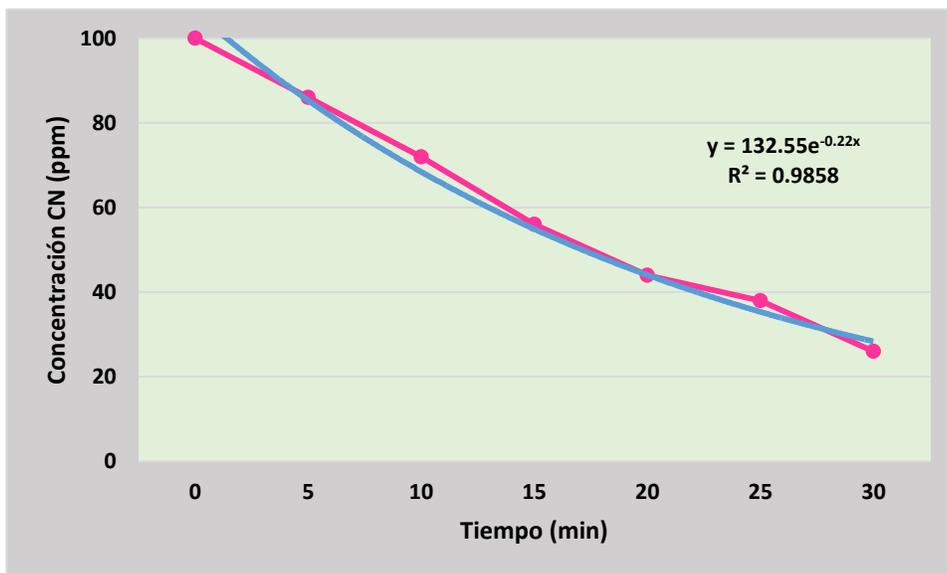


**Figura 38.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 1 de 100 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que el modelo cinético se ajusta al modelo de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.2 Muestra 2 (100 ppm). $\text{TiO}_2$ (0.50 g/l)

En la gráfica 39 se tienen los datos de tiempo contra concentración de  $\text{CN}^-$ :



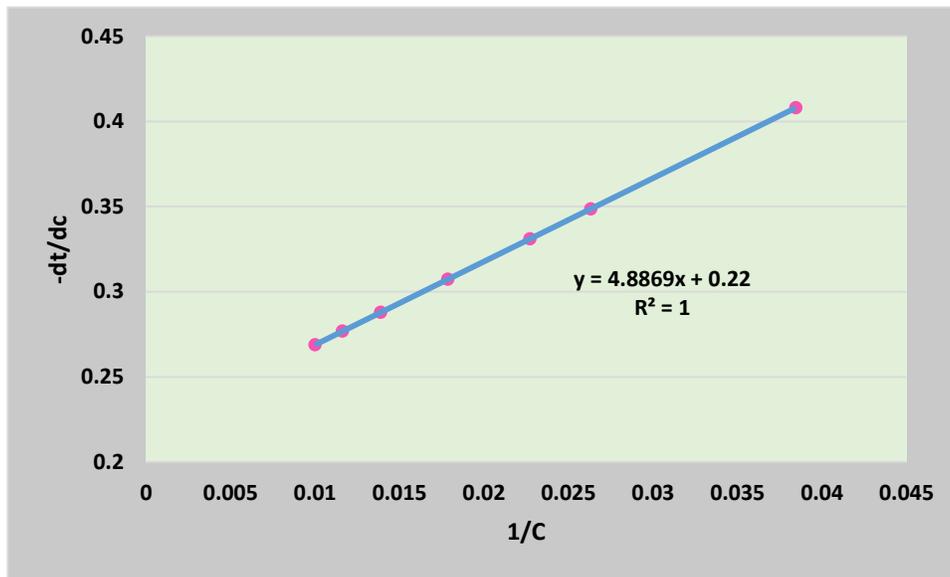
**Figura 39.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 2 de 100 ppm.

A los datos de la tabla XXV (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla X.** Coeficiente de correlación para la muestra 2.

<b>R</b>	0.9929
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9858
<b>b</b>	4.8869
<b>m</b>	0.22

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXV (Anexo A):



**Figura 40.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dc$  vs  $1/C$  muestra 2 de 100 ppm.

**Tabla XI.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dc$  vs  $1/C$  para la muestra 2.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.22
<b>m</b>	4.8869

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

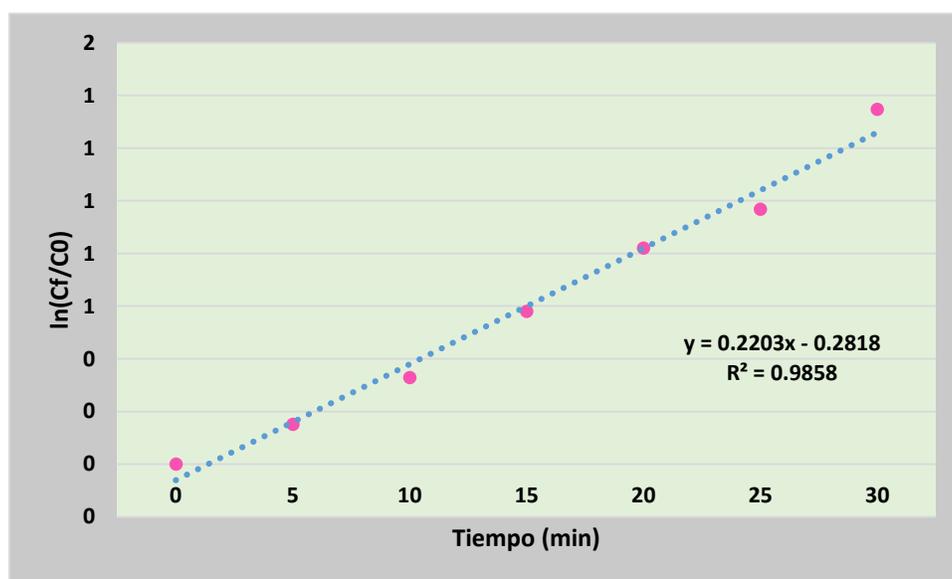
**Tabla XII.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>4.54545455 g L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.04501831 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con

luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador (TiO<sub>2</sub>).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

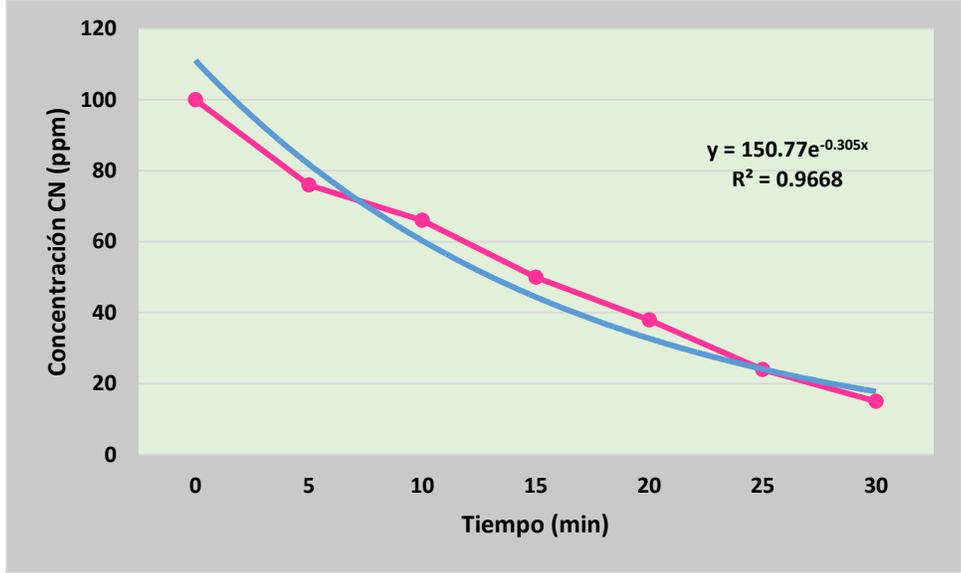


**Figura 41.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln (C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 2 de 100 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.3 Muestra 3 (100 ppm). TiO<sub>2</sub> (0.75 g/l)

En la gráfica 42 se tienen los datos de tiempo contra concentración de CN:



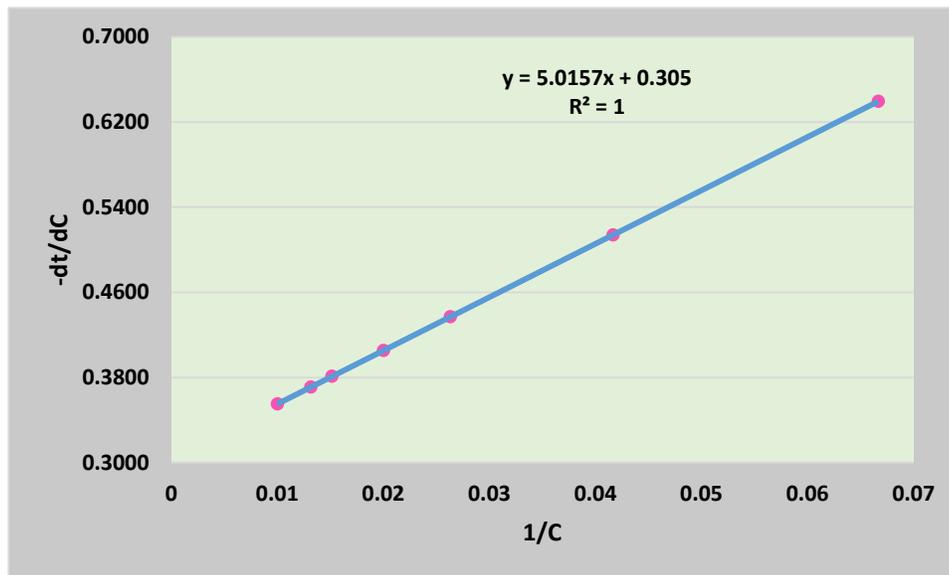
**Figura 42.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 3 de 100 ppm.

A los datos de la tabla XXXI se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XIII.** Coeficiente de correlación para la muestra 3.

<b>R</b>	0.9833
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9668
<b>b</b>	5.0157
<b>m</b>	0.305

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (32). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXXI (Anexo A):



**Figura 43.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 3 de 100 ppm.

**Tabla XIV.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 3.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.305
<b>m</b>	5.0157

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

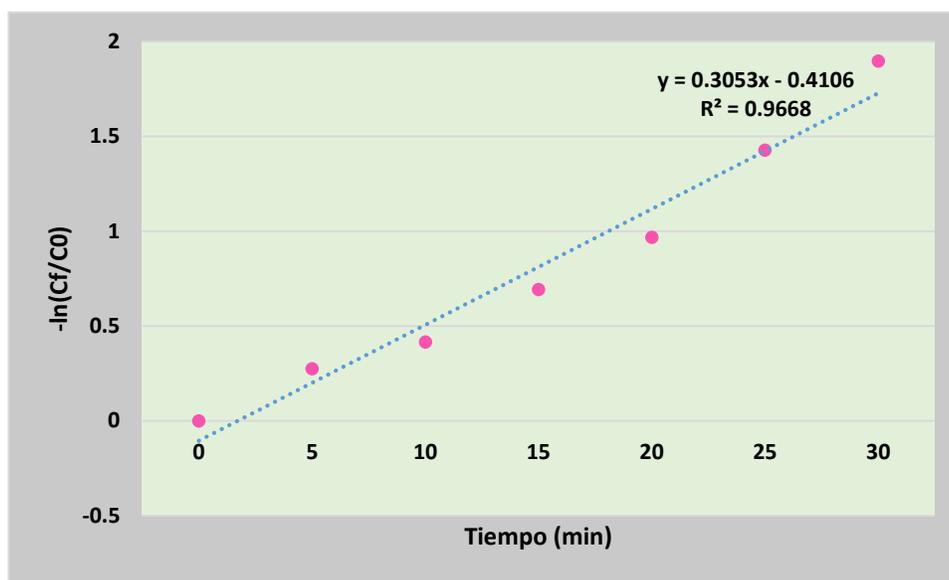
**Tabla XV.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>3.27868852 L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.06080906 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en

lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador (TiO<sub>2</sub>).

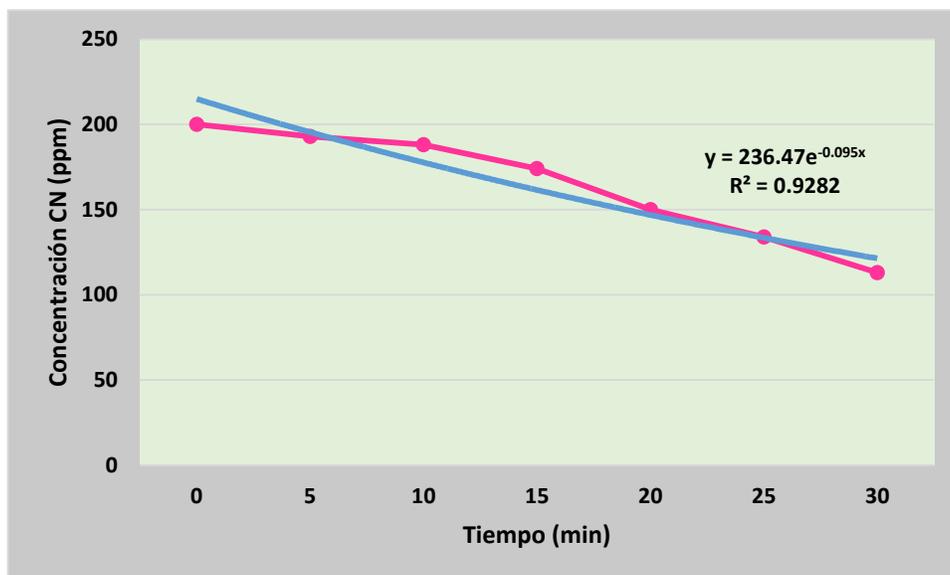
Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.



**Figura 44** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 3 de 100 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.4 Muestra 1 (200 ppm). TiO<sub>2</sub> (0.25 g/l)



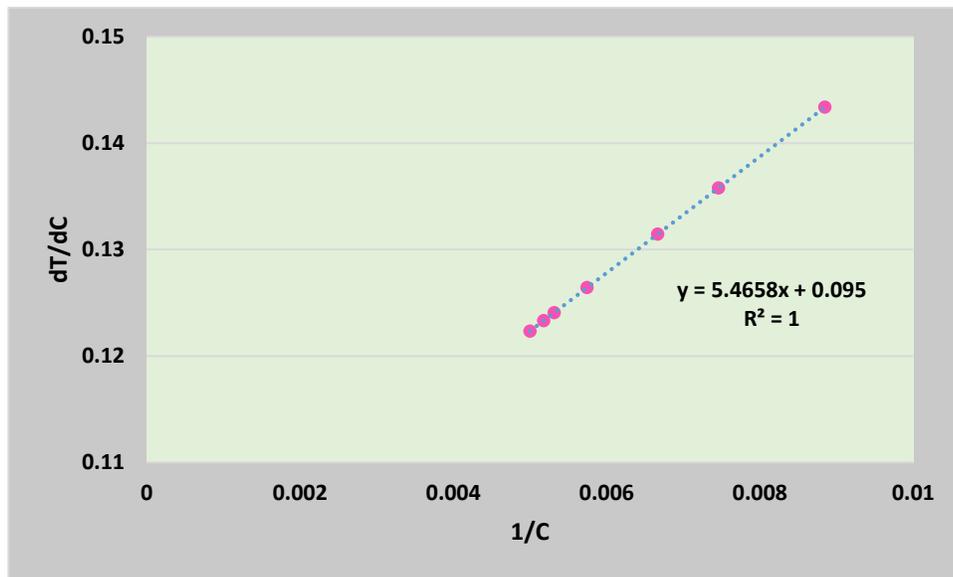
**Figura 45.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 1 de 200 ppm.

A los datos de la tabla XIX (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XVI.** Coeficiente de Correlación para la Muestra 1

<b>R</b>	0.96343137
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9282
<b>b</b>	5.4658
<b>m</b>	0.095

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XIX (Anexo A):



**Figura 46.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 1 de 200 ppm.

**Tabla XVII.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 1.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.095
<b>m</b>	5.4658

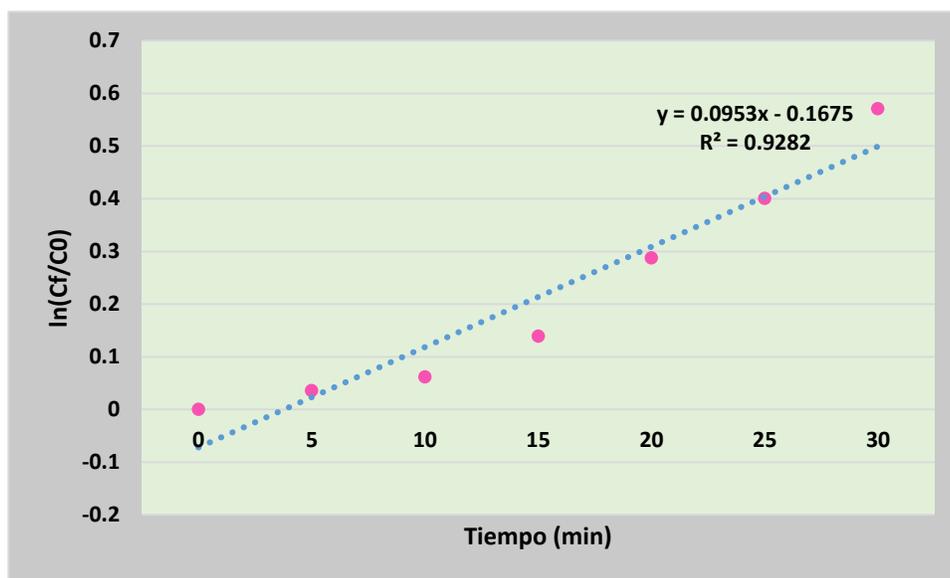
Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

**Tabla XVIII.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>10.5263158 <math>g L^{-1} min^{-1}</math></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.0173808 <math>L g^{-1}</math></b>

De la tabla anterior se observa que la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminantes sobre la superficie del catalizador ( $TiO_2$ ).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

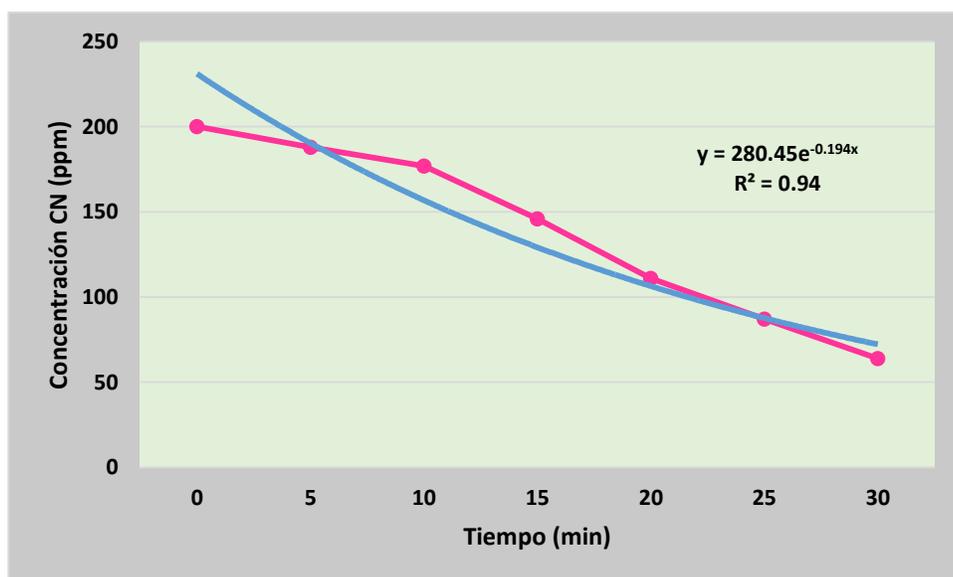


**Figura 47.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 1 de 200 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que el modelo cinético se ajusta al modelo de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.5 Muestra 2 (200 ppm). $\text{TiO}_2$ (0.50 g/l)

En la gráfica 39 se tienen los datos de tiempo contra concentración de  $\text{CN}^-$ :



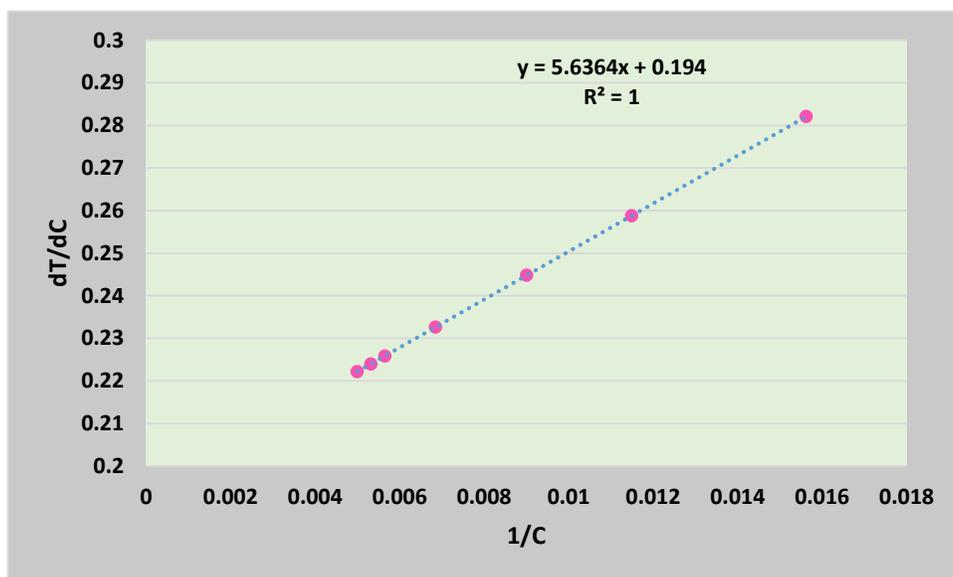
**Figura 48.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 2 de 200 ppm.

A los datos de la tabla XXV (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XIX.** Coeficiente de correlación para la muestra 2.

<b>R</b>	0.96953597
<b>R<sup>2</sup></b>	0.94
<b>b</b>	5.6364
<b>m</b>	0.194

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXV (Anexo A):



**Figura 49.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 2 de 200 ppm.

**Tabla XX.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 2.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.194
<b>m</b>	5.6364

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

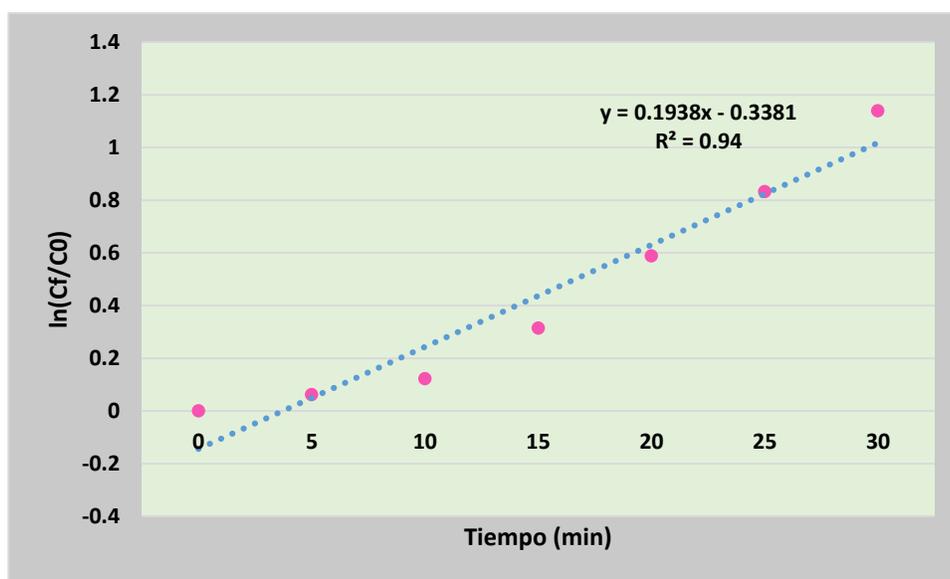
**Tabla XXI.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>5.15463918 455 g L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.03441913 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con

luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador (TiO<sub>2</sub>).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

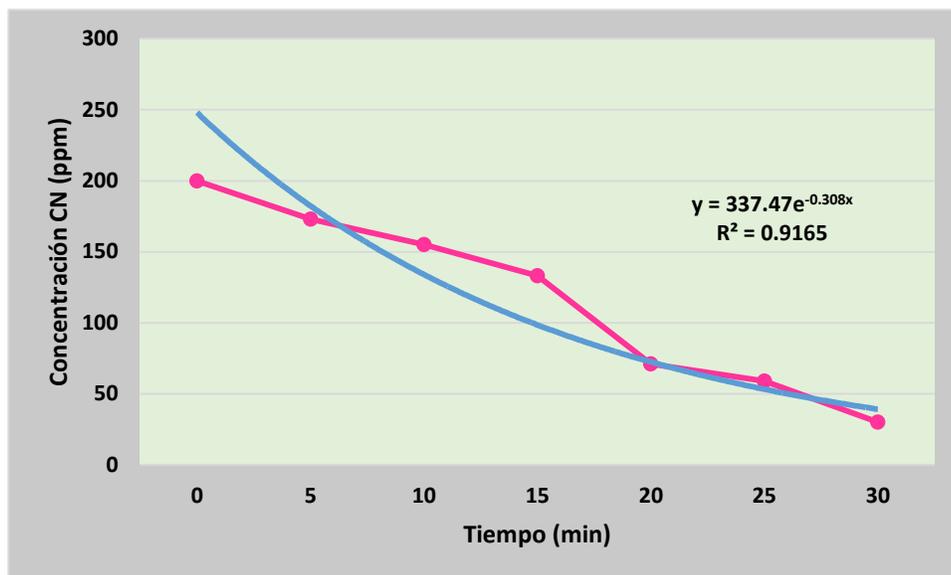


**Figura 50.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln (C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 2 de 200 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.6 Muestra 3 (200 ppm). TiO<sub>2</sub> (0.75 g/l)

En la gráfica 51 se tienen los datos de tiempo contra concentración de CN<sup>-</sup>:



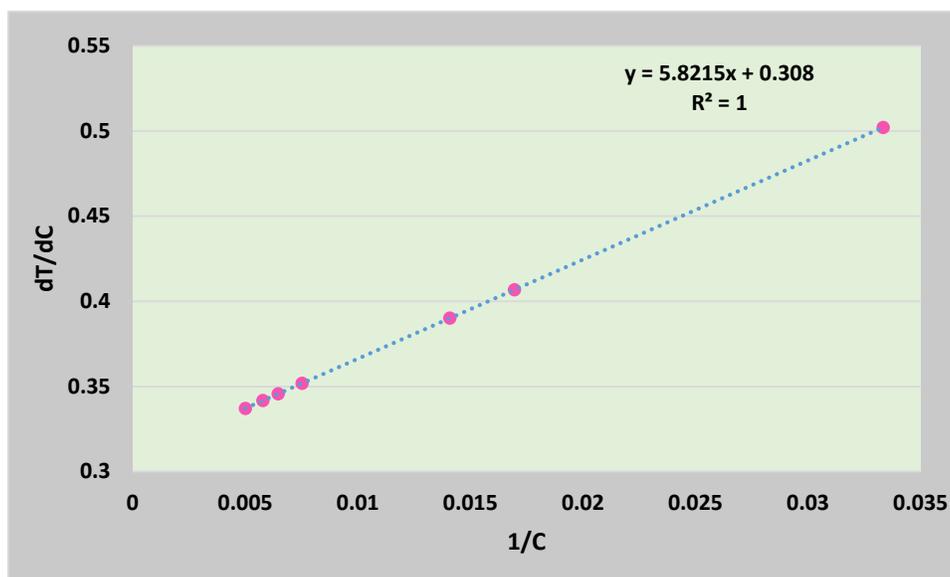
**Figura 51.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 3 de 200 ppm.

A los datos de la tabla XXXI se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XXII.** Coeficiente de correlación para la muestra 3.

<b>R</b>	0.95734006
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9165
<b>b</b>	5.8215
<b>m</b>	0.308

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (32). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXXI (Anexo A):



**Figura 52.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 3 de 200 ppm.

**Tabla XXIII.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 3.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.308
<b>m</b>	5.8125

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

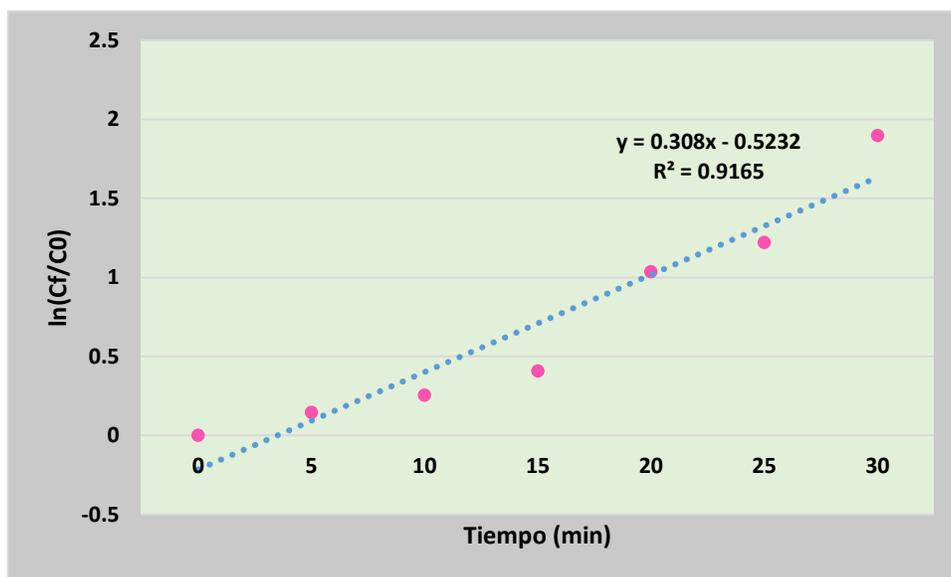
**Tabla XXIV.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>3.24675325 L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.05298925 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en

lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

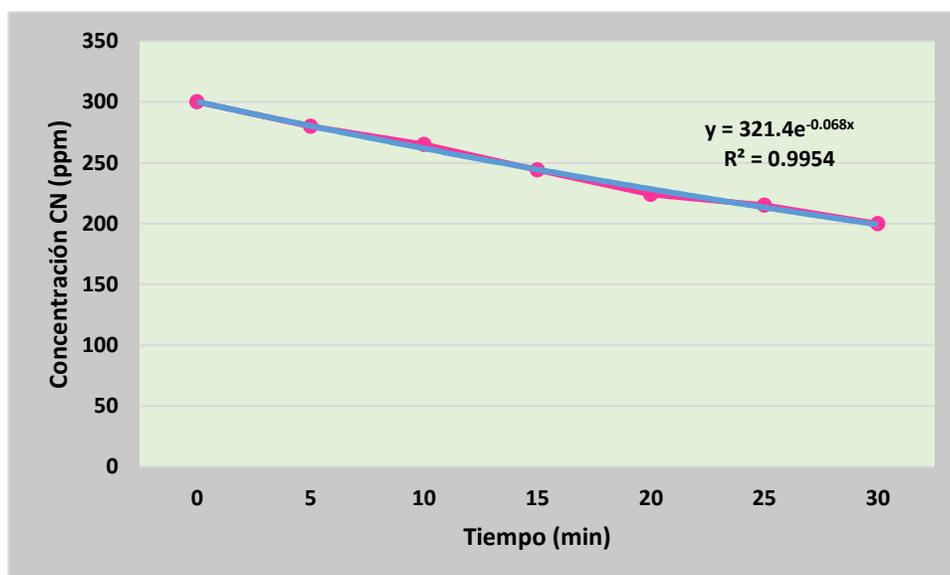
Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.



**Figura 53** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 3 de 200 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.7 Muestra 1 (300 ppm). TiO<sub>2</sub> (0.25 g/l)



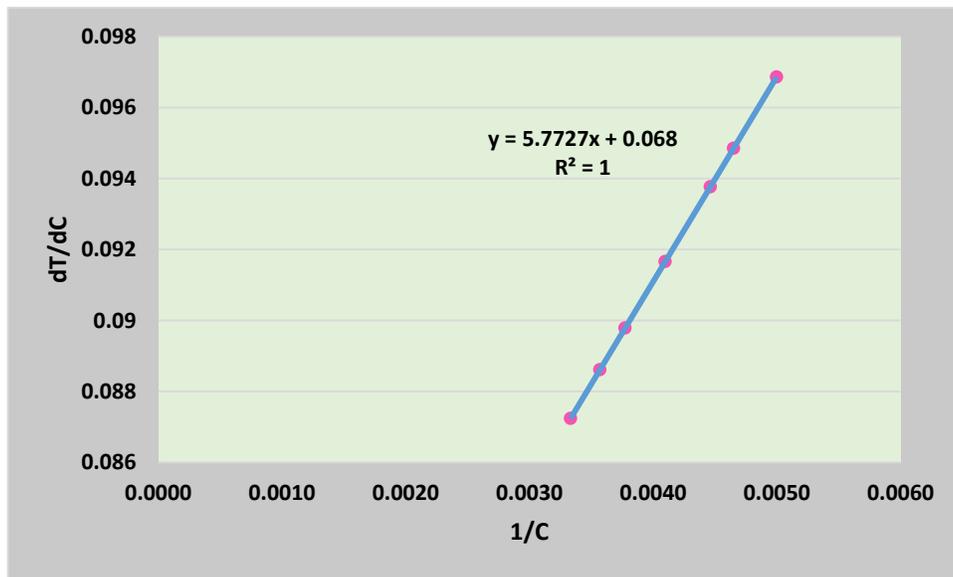
**Figura 54.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 1 de 300 ppm.

A los datos de la tabla XIX (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XXV.** Coeficiente de correlación para la muestra 1

<b>R</b>	0.99769735
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9954
<b>b</b>	5.7727
<b>m</b>	0.068

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XIX (Anexo A):



**Figura 55.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 1 de 300 ppm.

**Tabla XXVI.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 1.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.068
<b>m</b>	5.7727

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

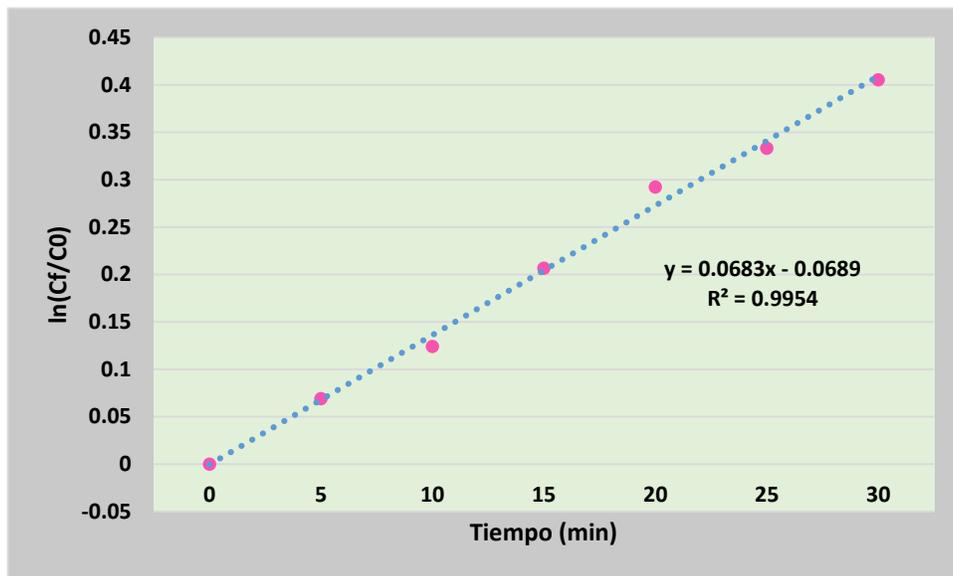
**Tabla XXVII.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>14.7058824 <math>g L^{-1} min^{-1}</math></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.01177958 <math>L g^{-1}</math></b>

De la tabla anterior se observa que la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de

conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminantes sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

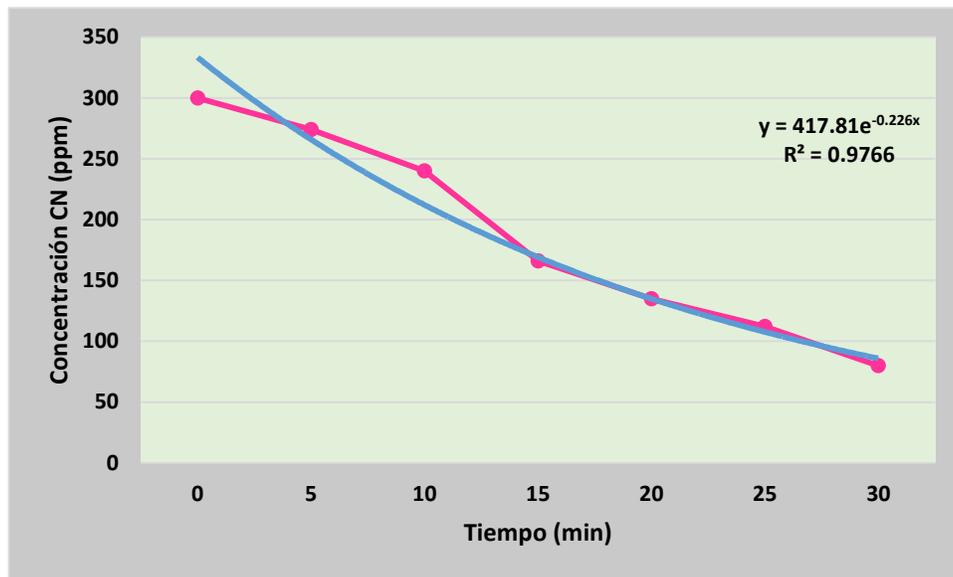


**Figura 56.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 1 de 300 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que el modelo cinético se ajusta al modelo de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.8 Muestra 2 (300 ppm). $\text{TiO}_2$ (0.50 g/l)

En la gráfica 57 se tienen los datos de tiempo contra concentración de  $\text{CN}^-$ :



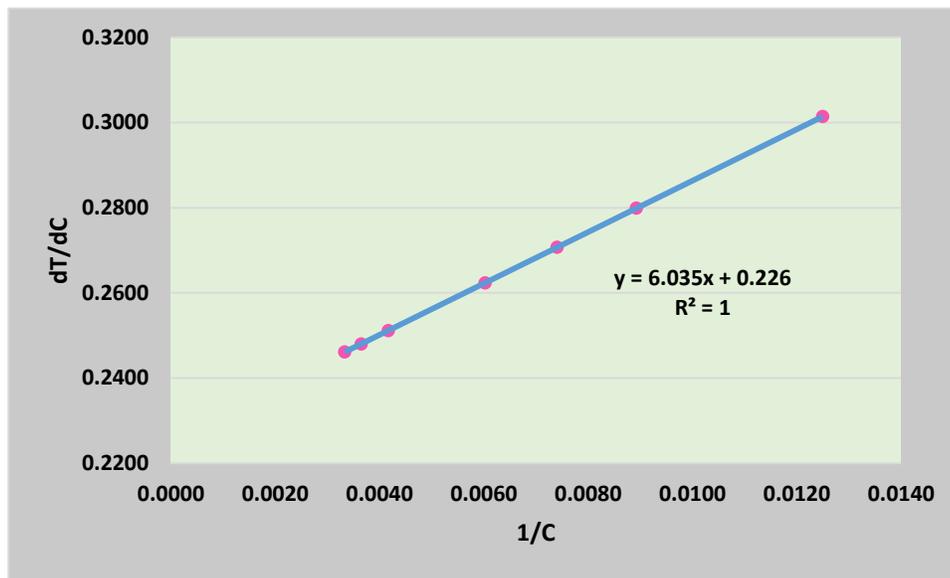
**Figura 57.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 2 de 300 ppm.

A los datos de la tabla XXV (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XXVIII.** Coeficiente de correlación para la muestra 2.

<b>R</b>	0.9882
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9766
<b>b</b>	6.035
<b>m</b>	0.226

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXV (Anexo A):



**Figura 58.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 2 de 300 ppm.

**Tabla XXIX.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 2.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.226
<b>m</b>	6.035

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

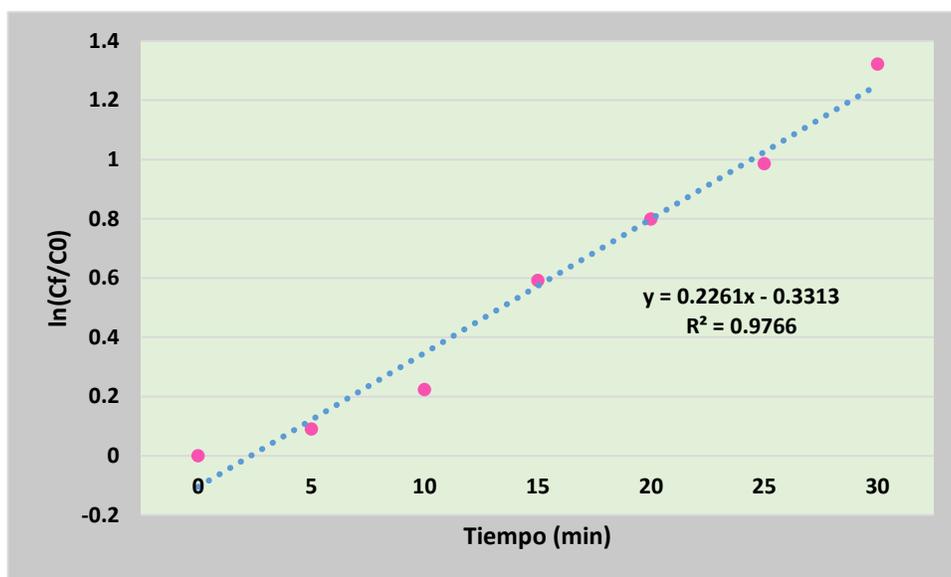
**Tabla XXX.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>4.42477876 g L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.03744822 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con

luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

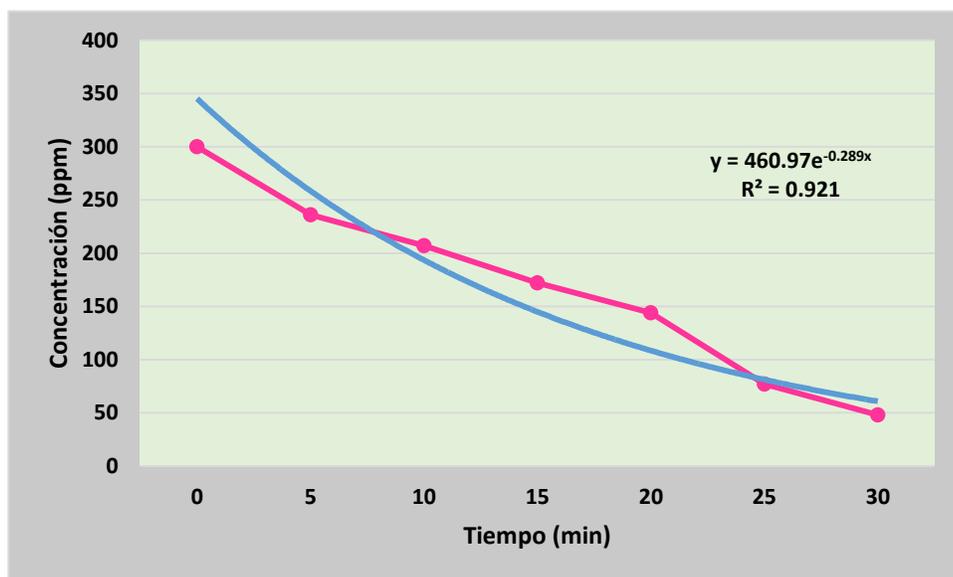


**Figura 59.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln (C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 2 de 300 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.9 Muestra 3 (300 ppm). $\text{TiO}_2$ (0.75 g/l)

En la gráfica 60 se tienen los datos de tiempo contra concentración de  $\text{CN}^-$ :



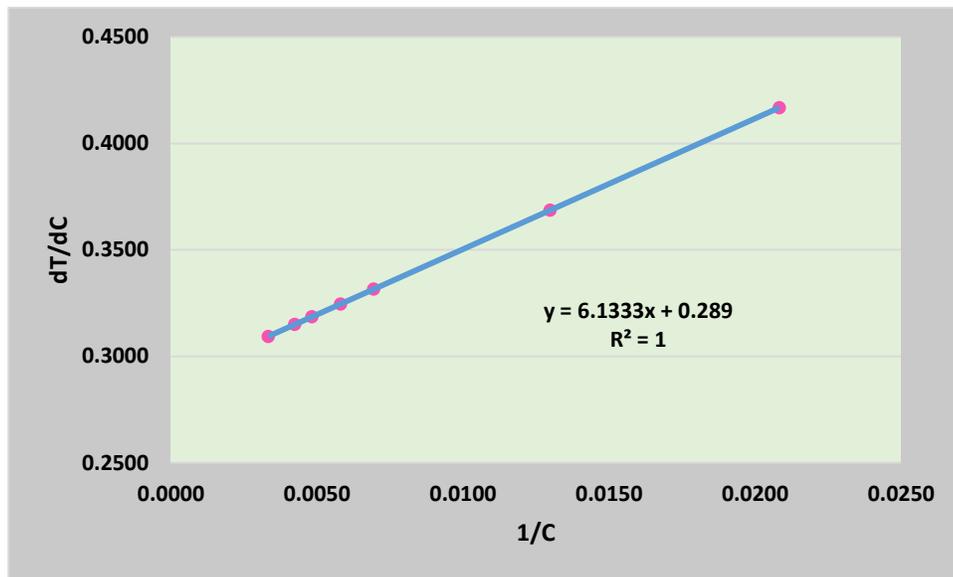
**Figura 60.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 3 de 300 ppm.

A los datos de la tabla XXXI se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XXXI.** Coeficiente de correlación para la muestra 3.

<b>R</b>	0.9597
<b>R<sup>2</sup></b>	0.921
<b>b</b>	6.1333
<b>m</b>	0.289

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (32). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXXI (Anexo A):



**Figura 61.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 3 de 300 ppm.

**Tabla XXXII.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 3.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.289
<b>m</b>	6.1333

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

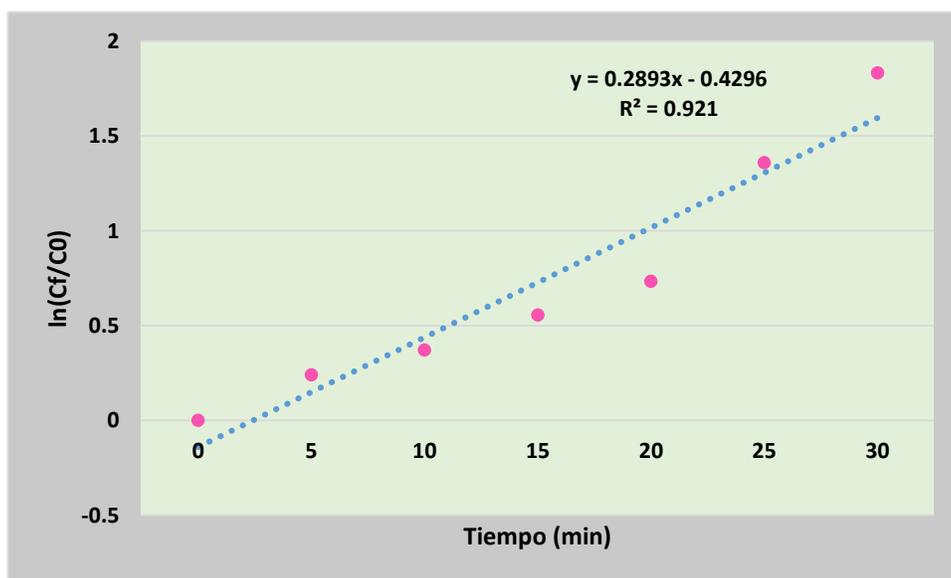
**Tabla XXXIII.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>3.46020761 L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.04711982 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en

lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador (TiO<sub>2</sub>).

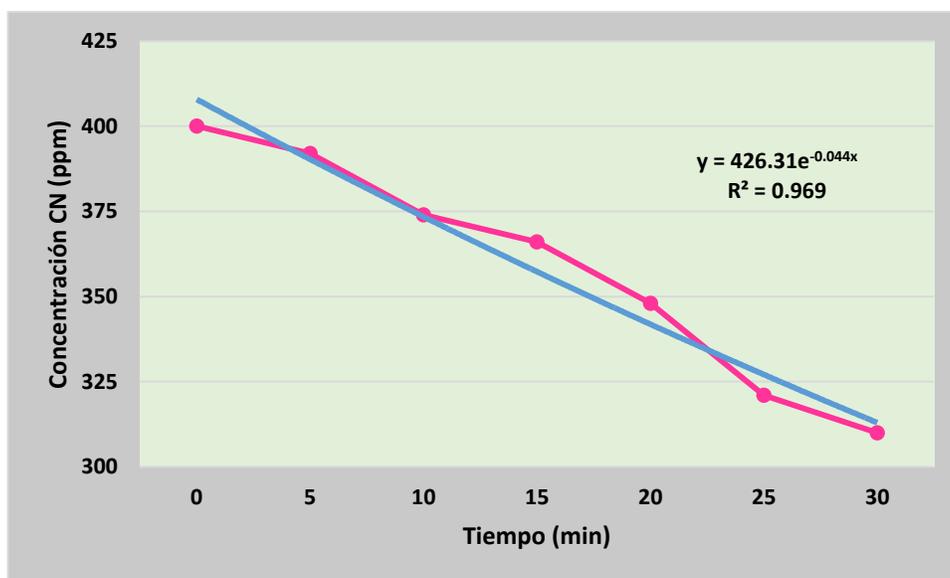
Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.



**Figura 62** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 3 de 300 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.10 Muestra 1 (400 ppm). TiO<sub>2</sub> (0.25 g/l)



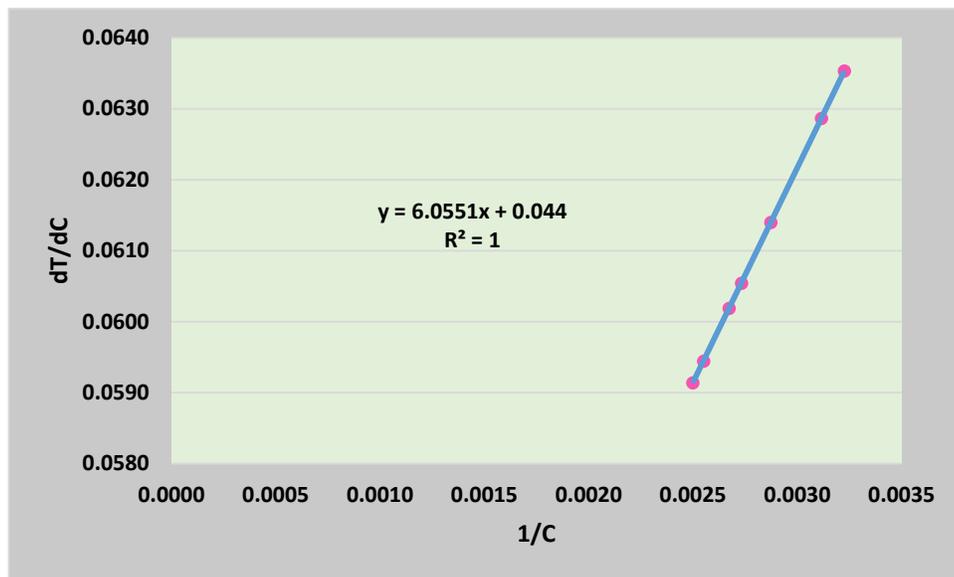
**Figura 63.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de Concentración CN vs Tiempo Muestra 1 de 400 ppm.

A los datos de la tabla XIX (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XXXIV.** Coeficiente de correlación para la muestra 1

<b>R</b>	0.9844
<b>R<sup>2</sup></b>	0.969
<b>b</b>	6.0551
<b>m</b>	0.044

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XIX (Anexo A):



**Figura 64.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 1 de 400 ppm.

**Tabla XXXV.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 1.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.068
<b>m</b>	5.7727

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

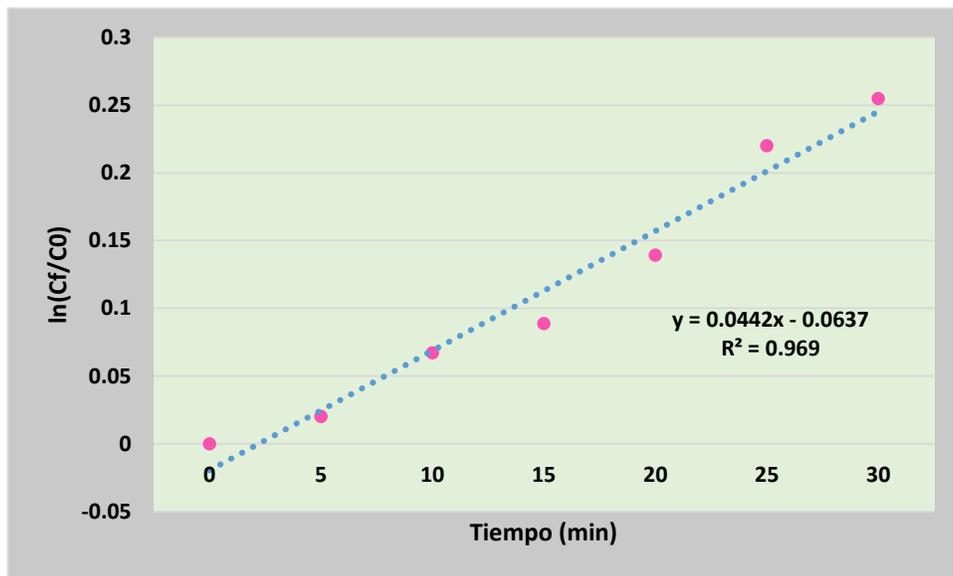
**Tabla XXXVI.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 1.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>14.7058824 <math>g L^{-1} min^{-1}</math></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.01177958 <math>L g^{-1}</math></b>

De la tabla anterior se observa que la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de

conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminantes sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

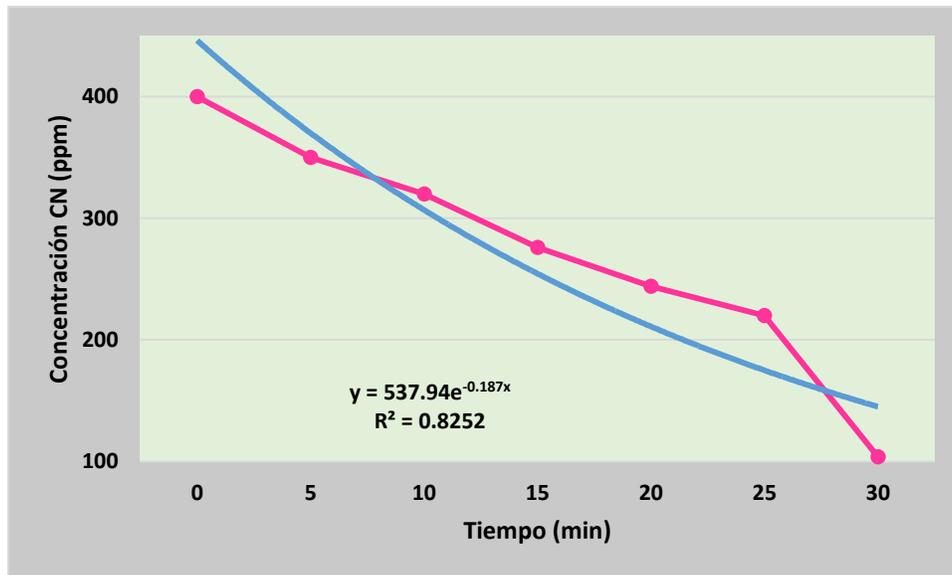


**Figura 65.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 1 de 400 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que el modelo cinético se ajusta al modelo de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.11 Muestra 2 (400 ppm). $\text{TiO}_2$ (0.50 g/l)

En la gráfica 65 se tienen los datos de tiempo contra concentración de  $\text{CN}^-$ :



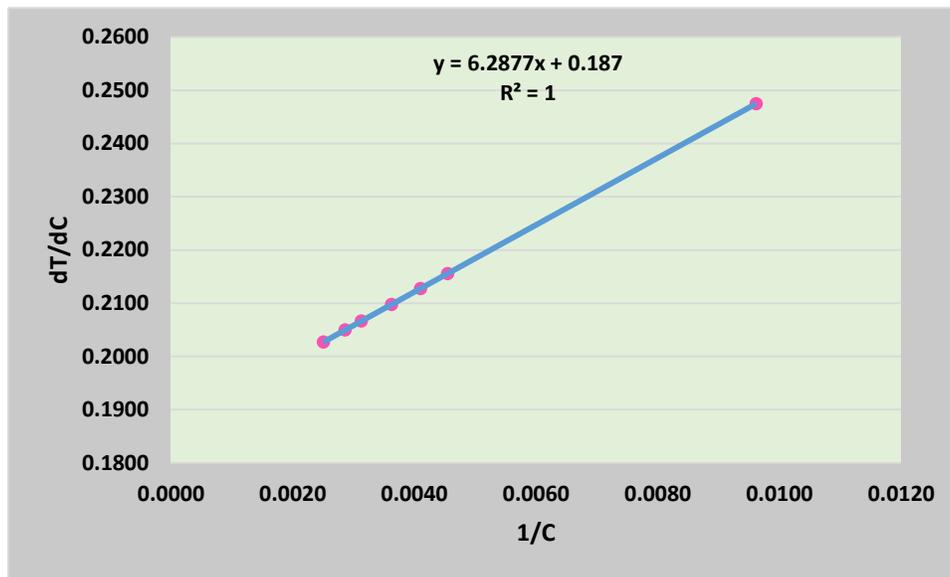
**Figura 66.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN vs tiempo muestra 2 de 400 ppm.

A los datos de la tabla XXV (Anexo A) se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XXXVII.** Coeficiente de correlación para la muestra 2.

<b>R</b>	0.9084
<b>R<sup>2</sup></b>	0.8252
<b>b</b>	6.2877
<b>m</b>	0.187

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (24). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXV (Anexo A):



**Figura 67.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 2 de 400 ppm.

**Tabla XXXVIII.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 2.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.187
<b>m</b>	6.2877

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

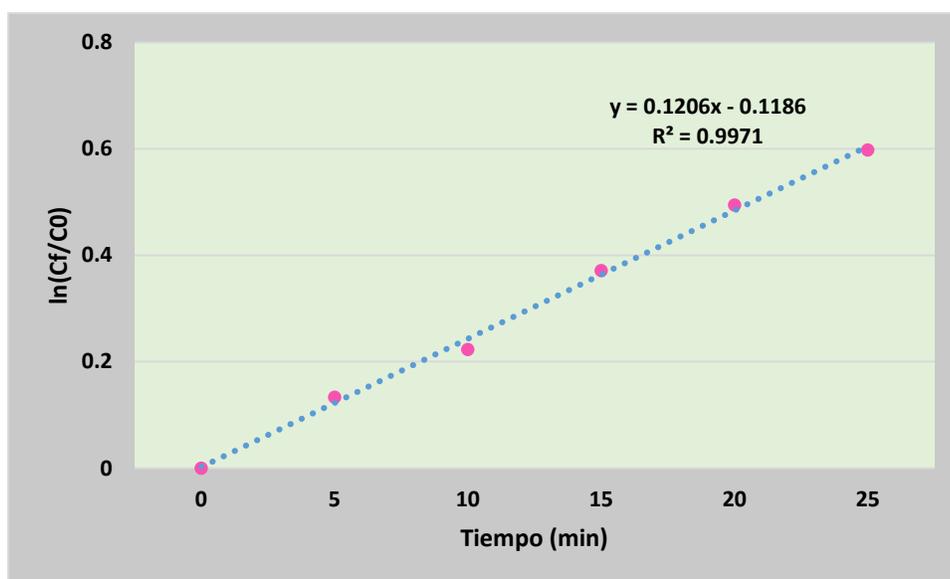
**Tabla XXXIX.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 2.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>5.34759358 g L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.0297406 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con

luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

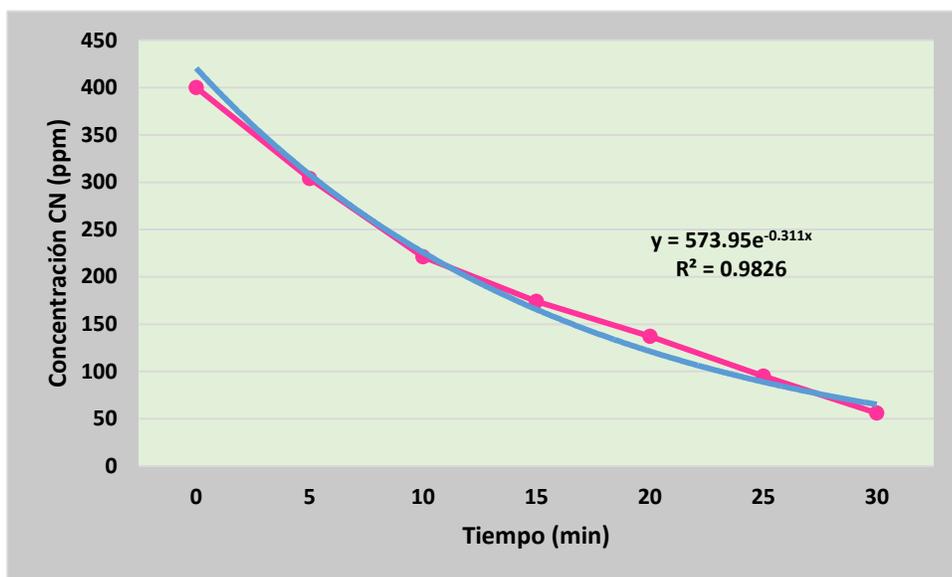


**Figura 68.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln(C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 2 de 400 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.3.1.12 Muestra 3 (400 ppm). $\text{TiO}_2$ (0.75 g/l)

En la gráfica 69 se tienen los datos de tiempo contra concentración de  $\text{CN}^-$ :



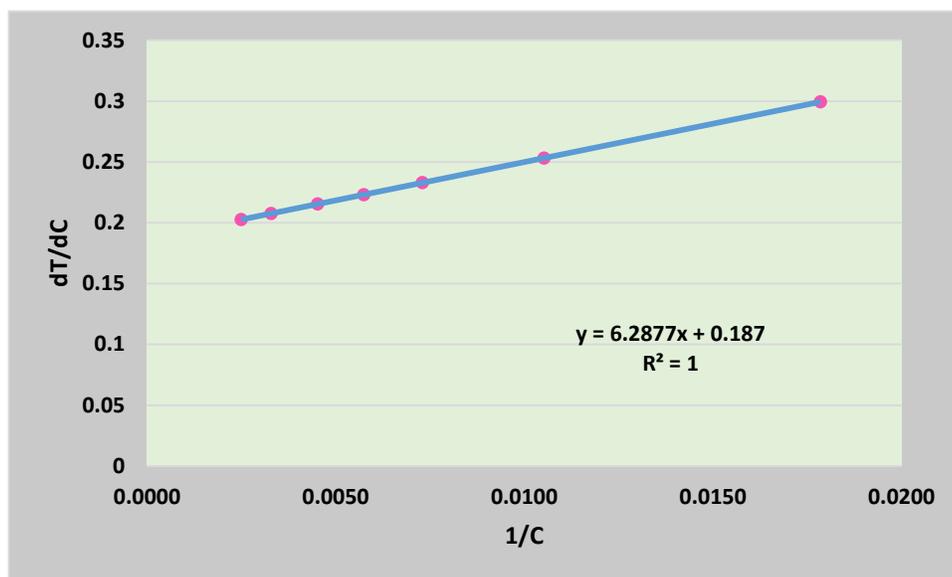
**Figura 69.** Modelo Langmuir –Hinshelwood gráfica de concentración CN<sup>-</sup> vs tiempo muestra 3 de 400 ppm.

A los datos de la tabla XXXI se les aplicó regresión exponencial obteniendo la siguiente ecuación y coeficiente de correlación:

**Tabla XL.** Coeficiente de correlación para la muestra 3.

<b>R</b>	0.9913
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9826
<b>b</b>	6.2877
<b>m</b>	0.187

Para encontrar la constante cinética de la reacción  $k$  y la constante de velocidad de adsorción  $K$  se usa la ecuación linealizada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (32). Usando los datos experimentales mostrados en la tabla XXXI (Anexo A):



**Figura 70.** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  muestra 3 de 400 ppm.

**Tabla XLI.** Coeficiente de correlación de  $-dt/dC$  vs  $1/C$  para la muestra 3.

<b>R</b>	1
<b>R<sup>2</sup></b>	1
<b>b</b>	0.187
<b>m</b>	6.2877

Aplicando las ecuaciones (24) y (25) se obtienen las siguientes constantes cinéticas:

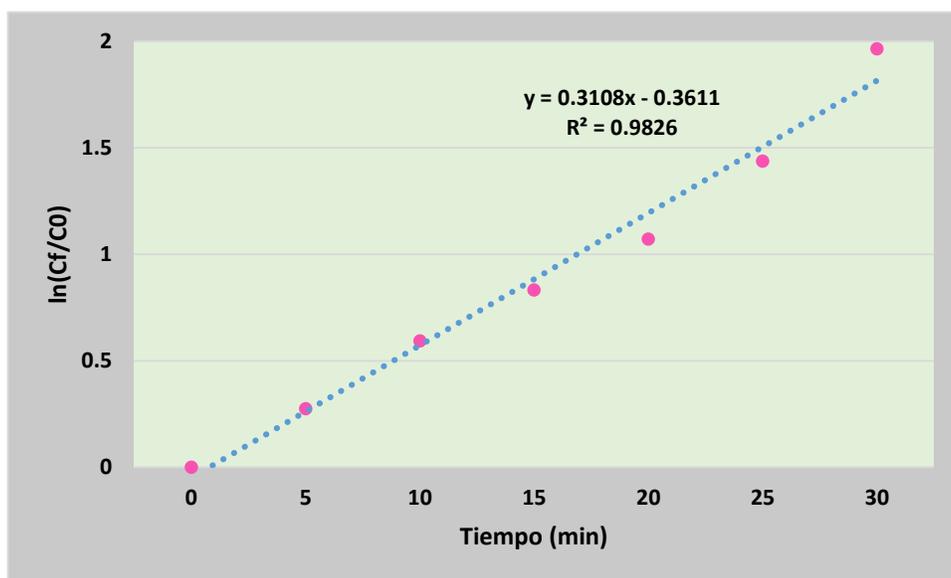
**Tabla XLII.** Constantes cinética y de adsorción para a muestra 3.

<b>Constante cinética <math>k</math></b>	<b>5.34759358 L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup></b>
<b>Constante de adsorción <math>K</math></b>	<b>0.0297406 L g<sup>-1</sup></b>

De la tabla anterior observamos el mismo comportamiento, la constante cinética ( $k$ ) es menor que la constante de adsorción ( $K$ ), lo que significa que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción química) en

lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

Para corroborar que los datos experimentales de la eliminación de cianuro usando luz solar se ajustan al modelo cinético de primer orden, se hizo lo siguiente.

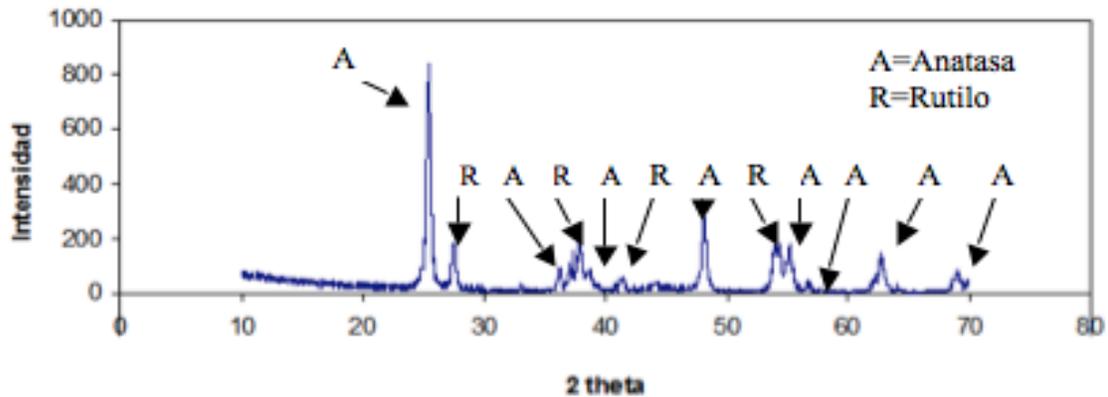


**Figura 71** Modelo Langmuir –Hinshelwood, gráfica de  $-\ln (C_f/C_0)$  vs tiempo muestra 3 de 400 ppm.

Como se puede observar, el factor de correlación es muy cercano a 1, con lo que se comprueba que los datos se ajustan al modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

#### 4.4. Resultados de la difracción de rayos X

Se realizó el difractograma del dióxido de titanio usado en la pruebas de oxidación de cianuro, para identificar las fases presentes, se identificaron la anatasa y el rutilo.



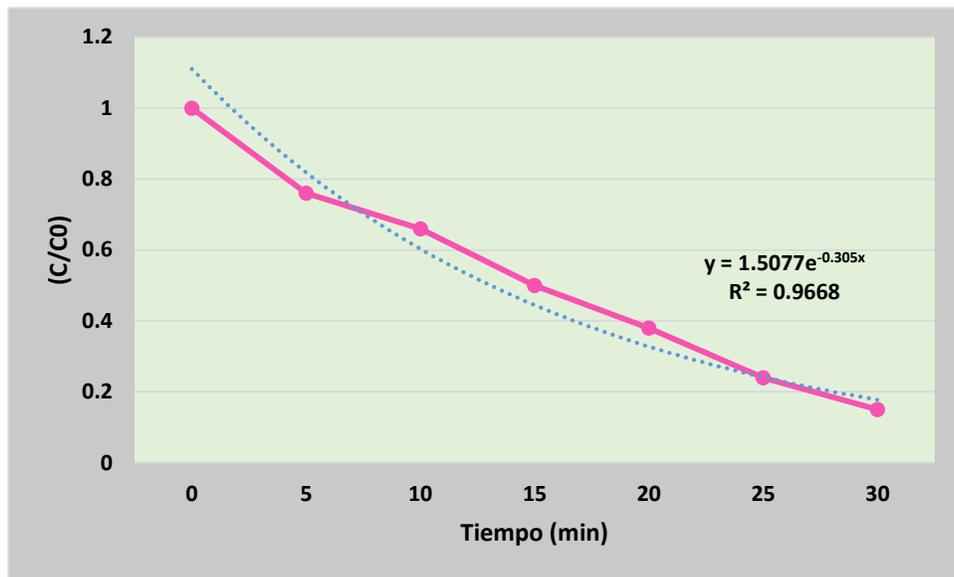
**Figura 72.** Difractograma de rayos X.

Del dióxido de titanio se identificaron dos fases, la anatasa y el rutilo, siendo la anatasa la que se encuentra en mayor cantidad, debido a que la mayoría de picos identificados corresponden a esta fase, siendo esta la que más se usa en los procesos de fotocatalisis y en menor cantidad rutilo (Figura 72).

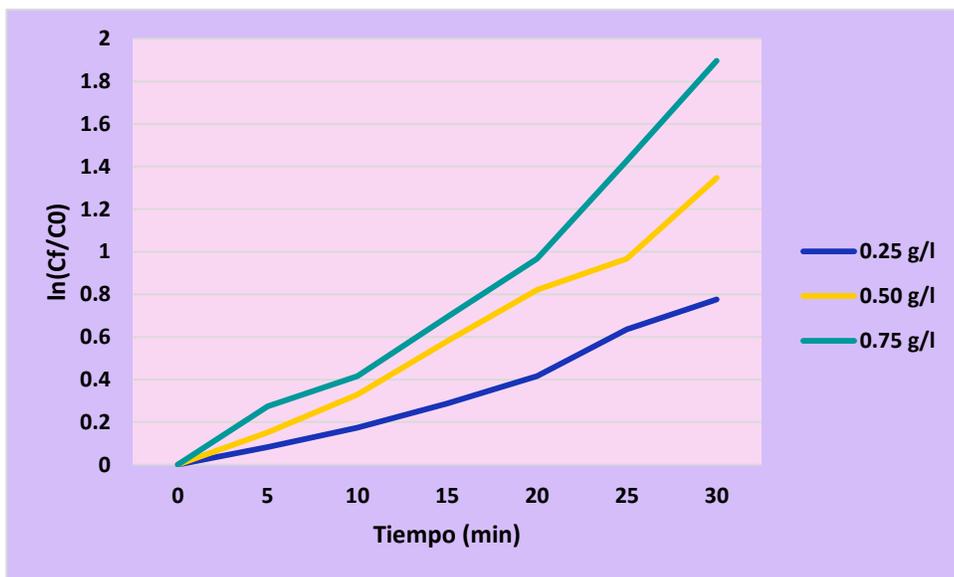
#### 4.5 Influencia de la luz solar en la eliminación de cianuro y adsorción de titanio.

Se comprobó que en presencia de luz solar, se pudo eliminar hasta en un 85% el cianuro contenido en las disoluciones en presencia del catalizador  $\text{TiO}_2$  (0.75 g/l). La curva (Figura 46) que se obtiene al representar el cociente  $(C/C_0)$  en función del tiempo de reacción es del tipo exponencial:

$$y = 0.9073e^{-0.234x}$$



**Figura 73.** Gráfica (C/C0) vs tiempo de la muestra 3.



**Figura 74.** Representación del  $\ln(C_0/C)$  en función del tiempo de reacción para cada isoterma.

En la figura 74 se puede observar como las concentraciones de 0.50 y 0.75 g/l de dióxido de titanio arrojan valores muy cercanos del minuto 10 al 20 aproximadamente. Sin embargo, la concentración de 0.75 g/l se dispara hasta llegar a 2.

#### 4.6 Cantidad de radiación solar absorbida.

Para este apartado se tomaron en cuenta factores como el tipo clima de la ciudad y latitud, así como los meridianos (de referencia y local):

**Tabla XLIII.** Datos geográficos de Hermosillo, Sonora.

Altura (km)	Tipo de clima	Latitud	Meridiano de referencia	Meridiano local
0.282	desértico cálido	29° 05'	105° W	110° 57'

Comparando los meridianos se puede observar que la ciudad de Hermosillo, Sonora, está 5 grados al oeste del meridiano de referencia. Esto quiere decir, que, como el Sol “viaja” a 15 grados por hora hacia al oeste, en nuestro caso, tardará 5/15 de hora en llegar al meridiano de la ciudad. Esto equivale a 20 minutos. En otras palabras, cuando en el reloj “civil” de Hermosillo sean las 12:00, faltaran 20 minutos para que sea el medio día solar.

Es muy importante tomar en cuenta varios factores como la zona horaria y la estación del año. Ya que al momento de realizar cálculos que involucren la radiación solar, los resultados pueden cambiar drásticamente.

Como puede suponerse, el problema reside en el cálculo o estimación de la transmitancia atmosférica para la radiación directa y para la difusa. Existen varios modelos para ello. Como ya se mencionó anteriormente, se utilizó el “modelo de Hottel” (1976) el cual expresa la transmitancia atmosférica en función del ángulo cenital, de la altura sobre el nivel del mar y del tipo de clima. Los resultados se enumeran continuación:

1. Cálculo del día “n” del año (véase tabla III):

$$n = 275$$

2. Selección del clima según la zona:

Se eligió el clima desértico-cálido para la ciudad de Hermosillo, Sonora.

**Tabla XLIV.** Factores de corrección para clima desértico-cálido.

<b>n</b>	275
<b>r<sub>0</sub></b>	0.97
<b>r<sub>1</sub></b>	0.99
<b>r<sub>k</sub></b>	1.02

3. Cálculo de los parámetros:

**Tabla XLV.** Parámetros método Hottel.

<b>a<sub>0</sub></b>	0.144013125
<b>a<sub>1</sub></b>	0.733497331
<b>k</b>	0.375906086

4. Se calcula el flujo de radiación extraterrestre:

La constante solar se tomó como 1360 W/m<sup>2</sup>.

$$G_{on} = 1360.96 \frac{W}{m^2} \tau$$

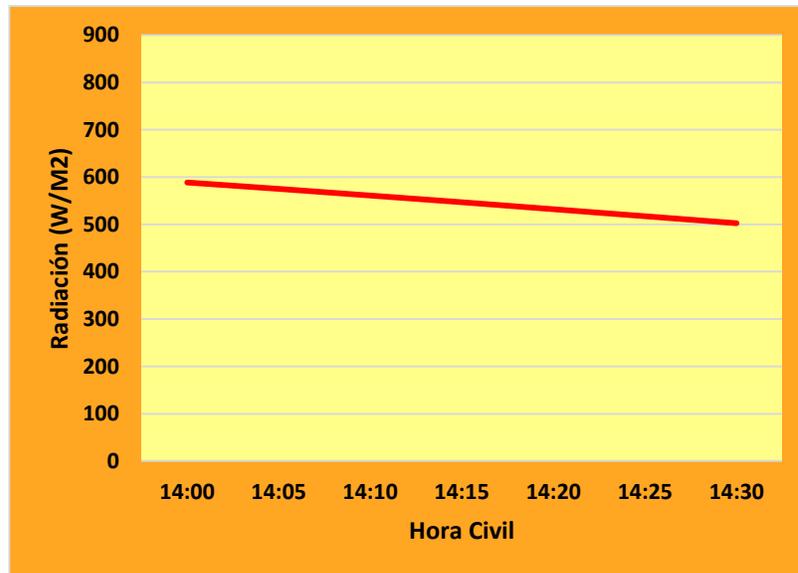
5. Cálculo de radiación total para distintos tiempos:

**Tabla XLVI.** Resultados de Radiación Mediante el Método Hottel.

<b>Hora</b>	<b>cosθ</b>	<b>τ<sub>b</sub></b>	<b>G<sub>cnb</sub></b>	<b>G<sub>o</sub></b>	<b>G<sub>cb</sub></b>	<b>τ<sub>d</sub></b>	<b>G<sub>cd</sub></b>	<b>G<sub>c</sub></b>
14:00	0.6517	0.5560	756.7103	886.9413	493.1481	0.1076	95.42486	589
14:05	0.6396	0.5515	750.6250	870.4736	480.0998	0.1089	94.79703	575
14:10	0.6273	0.5469	744.2702	853.7337	466.8807	0.1103	94.14560	561
14:15	0.6146	0.5419	737.5230	836.4495	453.2816	0.1117	93.45834	547
14:20	0.6016	0.5367	730.4129	818.7569	439.4164	0.1133	92.73865	532
14:25	0.5884	0.5312	722.9740	800.7922	425.3979	0.1149	91.99025	517
14:30	0.5748	0.5254	715.0682	782.2831	411.0212	0.1166	91.19957	502

Algunos datos necesarios para el cálculo de la radiación como lo son el azimuth y las coordenadas de ubicación exactas se tomaron de la herramienta en línea SunEarthTools ([www.sunearthtools.com](http://www.sunearthtools.com)) que se pueden observar en el Anexo B del presente trabajo.

## 6. Graficar resultados



**Figura 75.** Método Hottel gráfica radiación vs hora civil

En la Figura 75 se observa como la radiación baja conforme el tiempo avanza, incluso siendo en lapsos de cinco minutos, llega a ser notorio el decremento de radiación. En solo media hora disminuyó 100 W/m<sup>2</sup> aproximadamente.

Siguiendo el mismo método se pudo calcular la ecuación del tiempo, que es de suma importancia al momento de realizar la conversión de hora civil a hora solar.

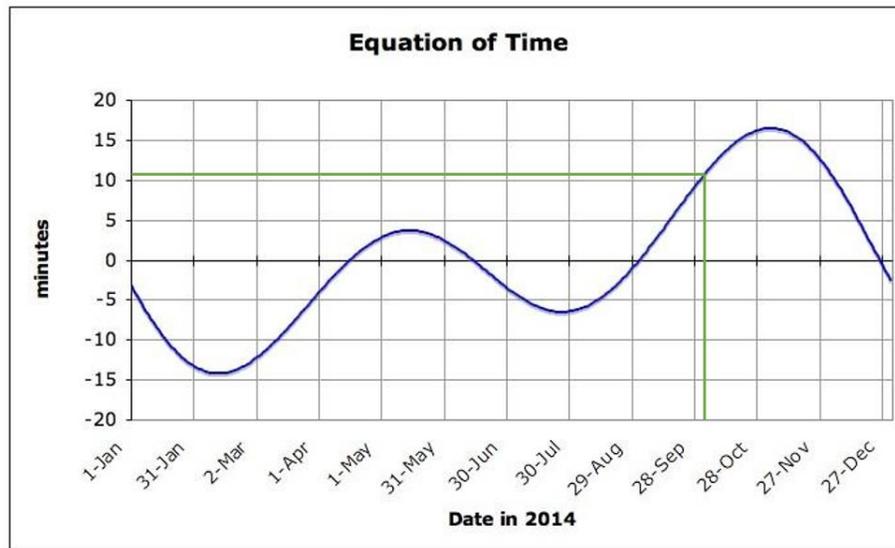
$$B = \frac{2\pi(275 - 81)}{365}$$

$$B = 4.7166$$

$$E = 229.2(0.000075 + 0.001868 \cos 4.7166 - 0.032077 \sin 4.7166 - 0.014615 \cos(2 * 4.7166) - 0.04089 \sin(2 * 4.7166))$$

$$E = 10.7858$$

Como se puede observar en la Figura 76 este último resultado es muy cercano al calculado en la gráfica de la ecuación del tiempo, en la cual sólo basta con trazar una línea recta desde el día en el que se esté interesado, hasta interceptar la curva del tiempo, en ese punto se traza otra línea recta hacia la izquierda para conocer el valor de la ecuación del tiempo en minutos.



**Figura 76.** Gráfica de la ecuación del tiempo del año 2014.

La radiación solar no es igual todos los días, y mucho menos a lo largo de los años, por esta razón, quizá, el resultado obtenido matemáticamente y el obtenido gráficamente varíen por algunos minutos. En este caso se buscó una gráfica representativa del año en el que se realizaron los experimentos para fines demostrativos.

Se calcula el factor de corrección para convertir la hora civil a hora solar como se puede observar, en este ejemplo solo se muestra para el tiempo inicial:

$$\text{Factor de corrección} = 4(-110 + 105) + 10.7858$$

$$\text{Factor de corrección} = -9.2141$$

$$\text{Hora solar} = 14 + \left(\frac{-9.2141}{60}\right)$$

$$\text{Hora Solar} = 13.84 = 13:50 \text{ p.m}$$

Las horas solares para todos los tiempos se muestran a continuación:

**Tabla XLVII.** Datos de la hora solar del experimento.

<b>Hora Civil</b>	<b>Hora Solar</b>
14:00	13:50
14:05	13:55
14:10	14:00
14:15	14:05
14:20	14:10
14:25	14:15
14:30	14:20

Los resultados anteriormente mostrados se corroboraron usando una plataforma de cálculo en línea de la página [Sunearthtools.com](http://Sunearthtools.com), la cual brindó la información exacta y adecuada para el propósito del presente trabajo; arrojando resultados muy similares a los calculados matemáticamente.

## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con el desarrollo de este proyecto se demostró que la fotocatalisis heterogénea (usando  $\text{TiO}_2$ ) es un proceso viable para el tratamiento de aguas contaminadas provenientes del proceso de cianuración en la industria de la transformación, en especial la minera; alcanzando altos porcentajes en la eliminación del contaminante (cianuro). La destrucción del cianuro mediante oxidación fotocatalítica puede lograrse de una forma económica y segura para el medio ambiente. Con este proceso de oxidación fotocatalítica, usando dióxido de titanio como semiconductor oxidante, se obtuvo un 86% de eliminación de cianuro. De acuerdo con estos resultados se comprueba que el proceso de la oxidación fotocatalítica es eficiente para la destrucción del cianuro. La innovación e implementación de este método electroquímico es de interés para otros países que tienen problemas de salud pública debido a la alta concentración de cianuro en sus aguas residuales.

Los experimentos realizados mostraron que la variación de la concentración del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) en el proceso fotocatalítico heterogéneo es de suma importancia, esto se demuestra al analizar los porcentajes de eliminación de cianuro alcanzados al llegar a la concentración ideal ( $>0.50 \text{ mg/l}$ ), ya que, a partir de este punto se llega a la máxima eliminación del contaminante.

La biodegradación de las disoluciones tratadas se ajustó al modelo de 2Langmuir-Hinshelwood con muy buenos factores de correlación para la fotocatalisis heterogénea. Se obtuvieron resultados muy cercanos a 1 al presentar factores de correlación de hasta 0.98, con una constante cinética ( $k$ ) de  $0.01367548 \text{ g/l min}$  y una constante de adsorción ( $K$ ) de  $0.66933808 \text{ L/g}$ . El valor obtenido de ( $k$ ), respecto a la fotocatalisis heterogénea permite determinar que el fenómeno controlante para el proceso de degradación-reducción de cianuro con luz solar es la velocidad de conversión de los mismos (reacción

química) en lugar de la velocidad de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ).

Con la caracterización mediante rayos X de dióxido de titanio se identificaron las fases de Anatasa y Rutilo. Este último se encuentra en menor cantidad. Con el microscopio electrónico de barrido se verificó el tamaño las partículas del dióxido de titanio, promediando un tamaño de 80 nm.

Al momento de comparar los resultados obtenidos tanto de la fotocatalisis heterogénea como de la fotólisis, se encontraron diferencias significativas, por lo cual es fácil concluir que el uso del dióxido de titanio como catalizador, no solo acelera la fotodegradación sino que también hace más amigable para el medio ambiente la remoción del contaminante. Es necesario entonces hacer la comparación en términos de consumo y costos de catalizador, ya que las demás variables que intervienen en el proceso son constantes (luz ultra violeta, pH, tiempo de experimentación).

Como recomendación para una futura investigación relacionada con el presente tema, se podrían cambiar las condiciones experimentales como lo es el material del contenedor de las soluciones para poder discutir el cambio en el efecto de la radiación. Otra condición que se debería tomar en cuenta sería la altura de la solución con respecto a la radiación, esto, para saber si se tendría que cambiar las dimensiones del contenedor para una pronta reacción.

## IV. BIBLIOGRAFÍA

### Referencias

1. Ahumada Theoduloz , G. 2005. *Procesos de Tratamiento de Agua Potable* . Obtenido de Apuntes de coagulación-floculación, Universidad de Chile: <http://goo.gl/9x3cYJ>
2. Augugliaro, V., Blanco, J., Caceres, J., & Garcia, E. 1999. Photocatalytic Oxidation of Cyanide in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions Irradiated by Sunlight in Mild and Strong Oxidant Conditions. *Catalysis Today*, 249-253.
3. CONAGUA. 1997. NOM-003-ECOL. *Diario Oficial de la Federación*. México, D.F., México. <https://goo.gl/UIS2hT>
4. Coz, A., & Villaseñor, J. 2003. Tratamiento de Efluentes Fenólicos de la Industria de la Celulosa. *Ingeniería Química*, 104-114.
5. Dirk Van Zyl , J., & Hutchison, P. 1998. Introduction to Evaluation, Design, and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects. *Soc. Min Eng AIME, Technology & Industrial Arts*, 298-303.
6. Duffie, J., & Beckman , W. 1991. *Solar Eng Thermal Proc, capítulos 1-3*, John Wiley & Sons. Wisconsin: Wiley. DOI: 10.1002/9781118671603.index
7. EPA. 2012. *United States Environmental Protection Agency*. Obtenido de: <http://goo.gl/M3MBbO>
8. Fujishima, A., Rao, T., & Tryk, D. 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Photochem Reviews*, 1-21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
9. Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco , E. A., & Santamaría Arango, J. J. 2004. La Fotocatálisis Como Alternativa Para el Tratamiento. *Revista Lasallista de Investigación*, 83-92.
10. González , S., & Sahores, M. 2003. Impacto Ambiental Debido al uso de Cianuro en la Minería a Cielo Abierto. *Universidad Nacional de la Patagonia, San Juan Bosco, Facultad de Ciencias Naturales*, 50-102.

11. Guimarães, J. R., Ibáñez, J., & Lit, M. 2013. *Plataforma Solar de Almería*. <https://goo.gl/34fm4r>
12. Hermann, J. 2008. Destrucción de Contaminantes Orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea. *Solar Safe Water*, 153-170.
13. Huang CP, C., Dong , C., & Tang, Z. 1993. Waste Manage. *Chem. Reviews*, 361.377. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.106
14. Insunza, J. 2007. *Física*. Obtenido de Universidad de Concepción: <http://goo.gl/lgJDPT>
15. Jaramillo Páez, C. A., & Taborda Ocampo. 2006. Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales Para una Buena Remoción de Contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 71-88.
16. Kopp, G., & Lean, J. 2011. A new, Lower Value of Total Solar Irradiance: Evidence and Climate Significance. *Geophys Res. Lett*, pp. 1-7. DOI: 10.1029/2010GL045777
17. Legrini, Braun, A., & Oliveros, E. 1993. Photochem Proc. Water Treat. *Chem. Rev.*, 671-698. DOI: 10.1021/cr00018a003
18. Longsdon, M., Kagelstein, K., & I. Mudder, T. 2003. *El manejo del cianuro en la extracción del oro*. Consejo Internacional de Metales y Medio ambiente. . Canada: ICME.
19. Marin S, J. 2002. Fotodegradación Sensibilizada con TiO<sub>2</sub> y Fe<sup>3+</sup> de los Pesticidas Malation y Metomil en Aguas. *Trabajo de Grado*. Medellín, Antioquía, Colombia: Universidad de Antioquía.
20. Mudder, T., Botz, M., & Smith, A. 2001. *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. London: Mining Journal Books LTD. DOI: 10.1016/S0167-4528(05)15028-5
21. Navarro, P., Vargas, C., Álvarez, R., & Alguacil, F. 2005. Cementación de Oro con Polvo de Cinc en Soluciones de Lixiviación con Amoniaco-Tiosulfato. *Revista de Metalurgia*, 12-20. DOI: 10.3989/revmetalm.2005.v41.i1.181

22. Pavas , G., Camargo , E., Castro Jones , C., & Pineda. 2005. Oxidación Fotocatalítica de Cianuro. *Cuaderno de Investigación*. Medellín, Antioquía, Colombia: Universidad EAFIT.
23. Pavas, G., Camargo , E., Castro Jones , M., & Pineda, C. 2005. Oxidación Fotocatalítica de Cianuro Documento . *Universidad EAFIT, Medellín*, 169-180.
24. Perry, W., & Eckenfelder, W. 1990. *Tox Red Ind Eff*. New York: Wiley. DOI: 10.1002/jctb.280530117
25. Robbins, G. 1996. Historical Development of the INCO SO<sub>2</sub>/air Cyanide Destruction Process. *CIM Bulletin*, 63-69.
26. Sharma, V., Rivera , W., Joshi, V., & Millero , F. 2000. Oxidation of Aqueuse Cyanide *Environ. Sci Tech*, pp. 2645-2650. doi: 10.1021/es970820k
27. Vicuña , G., & Tuñon, I. 2006. Apuntes de Química Avanzada. Valencia, España.
28. Vidal, A., Malato, S., & Blanco, J. 2002. Procesos Solares Fotocatalíticos en el Tratamiento de Efluentes. *Ingeniería Química*, 106-110.
29. Yáñez Traslaviña, J., Vargas Ávila, M., García Páez, I., & Pedraza Rosas, J. (2005). Mejora de los procesos de beneficio y extracción de minerales auroargentíferos del asentamiento minero de San Pedro Frío, Colombia. *Revista de Metalurgia*, 41(2): 116-125. doi: 10.3989/revmetalm.2005.v41.i2.195

## ANEXO A: TABLAS

### Tablas de concentraciones de cianuro.

**Tabla XLVIII.** Concentraciones de 100 ppm CN<sup>-</sup> con 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.25	0	100	-247	2.00	0
0.25	5	92	-245	1.96	8
0.25	10	84	-242	1.92	16
0.25	15	75	-239	1.88	25
0.25	20	66	-234	1.82	34
0.25	25	53	-229	1.72	47
0.25	30	46	-223	1.66	54

**Tabla XLIX.** Concentraciones de 100 ppm CN<sup>-</sup> con 0.50 g/l de TiO<sub>2</sub>.

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.5	0	100	-247	2.00	0
0.5	5	86	-242	1.93	14
0.5	10	72	-237	1.86	28
0.5	15	56	-228	1.75	44
0.5	20	44	-222	1.64	56
0.5	25	38	-207	1.58	62
0.5	30	26	-207	1.41	74

**Tabla L.** Concentraciones de 100 ppm CN<sup>-</sup> con 0.75 g/l de TiO<sub>2</sub>.

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.75	0	100	-247	2.00	0
0.75	5	76	-239	1.88	24
0.75	10	66	-231	1.82	34
0.75	15	50	-227	1.70	50
0.75	20	38	-222	1.58	62
0.75	25	24	-207	1.38	76
0.75	30	15	-200	1.18	85

**Tabla LI.** Concentraciones de 200ppm CN<sup>-</sup> con 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>.

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.25	0	200	-262.6	2.30	0
0.25	5	193	-262.6	2.29	3.5
0.25	10	188	-260	2.27	6.0
0.25	15	174	-257.4	2.24	13
0.25	20	150	-256	2.18	25
0.25	25	134	-252	2.13	33
0.25	30	113	-249	2.05	43.5

**Tabla LII.** . Concentraciones de 200ppm CN<sup>-</sup> con 0.50 g/l de TiO<sub>2</sub>.

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.5	0	200	-262.6	2.30	0
0.5	5	188	-260	2.27	6
0.5	10	177	-258	2.25	11.5
0.5	15	146	-250	2.16	27
0.5	20	111	-248	2.05	44.5
0.5	25	87	-242	1.94	56.5
0.5	30	64	-231	1.81	68

**Tabla LIII.** Concentraciones de 200ppm CN<sup>-</sup> con 0.75 g/l de TiO<sub>2</sub>.

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.75	0	200	-262.6	2.30	0
0.75	5	173	-257	2.24	13.5
0.75	10	155	-254	2.19	22.5
0.75	15	133	-249	2.12	33.5
0.75	20	71	-237	1.85	64.5
0.75	25	59	-231	1.77	70.5
0.75	30	30	-212	1.48	85

**Tabla LIV.** Concentraciones de 300 ppm CN<sup>-</sup> con 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.25	0	300	-271.5	2.48	0
0.25	5	280	-271.5	2.45	7
0.25	10	265	-269	2.42	12
0.25	15	244	-267	2.16	52
0.25	20	224	-266	2.35	25
0.25	25	215	-264	2.33	28
0.25	30	200	-262.6	2.30	33

**Tabla LV.** Concentraciones de 300 ppm CN<sup>-</sup> con 0.50 g/l de TiO<sub>2</sub>.

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.5	0	300	-271.5	2.48	0
0.5	5	274	-270	2.44	8.67
0.5	10	240	-267	2.38	20.00
0.5	15	166	-260	2.22	44.67
0.5	20	135	-250	2.13	55.00
0.5	25	112	-244	2.05	62.67
0.5	30	80	-242	1.90	73.33

**Tabla LVI.** Concentraciones de 300 ppm CN<sup>-</sup> con 0.75 g/l de TiO<sub>2</sub>

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.75	0	300	-271.5	2.48	0
0.75	5	236	-268	2.37	21.33
0.75	10	207	-263.6	2.32	31
0.75	15	172	-260	2.24	42.67
0.75	20	144	-254	2.16	52.00
0.75	25	77	-235	1.89	74.33
0.75	30	48	-227	1.68	84

**Tabla LVII.** Concentraciones de 400 ppm CN<sup>-</sup> con 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.25	0	400	-288	2.60	0
0.25	5	392	-284.7	2.59	2
0.25	10	374	-280	2.57	7
0.25	15	366	-277	2.56	9
0.25	20	348	-275	2.54	13
0.25	25	321	-273	2.51	20
0.25	30	310	-271	2.49	23

**Tabla LVIII.** Concentraciones de 400 ppm CN<sup>-</sup> con 0.25 g/l de TiO<sub>2</sub>

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.5	0	400	-288	2.60	0
0.5	5	350	-275.7	2.54	12.50
0.5	10	320	-274.1	2.51	20.00
0.5	15	276	-269	2.44	31.00
0.5	20	244	-265	2.39	39
0.5	25	220	-259	2.34	45
0.5	30	104	-247	2.02	74.00

**Tabla LIX.** Concentraciones de 400 ppm CN<sup>-</sup> con 0.75 g/l de TiO<sub>2</sub>

TiO (g/l)	Tiempo (min)	CN (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN (%)
0.75	0	400	-288	2.60	0
0.75	5	304	-271	2.48	24.00
0.75	10	221	-257	2.34	44.75
0.75	15	174	-259	2.24	56.50
0.75	20	137	-250	2.14	65.75
0.75	25	95	-247	1.98	76.25
0.75	30	56	-229	1.75	86

## Tablas Tiempo vs Concentración (100 ppm).

**Tabla LX.** Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (100 ppm).

Tiempo (min)	Concentración CN <sup>-</sup> (mg/l)
0	100
5	92
10	84
15	75
20	66
25	53
30	46

**Tabla LXI.** Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (100 ppm).

Tiempo (min)	Concentración CN <sup>-</sup> (mg/l)
0	100
5	86
10	72
15	56
20	44
25	38
30	26

**Tabla LXII.** Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (100 ppm).

Tiempo (min)	Concentración CN <sup>-</sup> (mg/l)
0	100
5	41
10	37
15	35
20	31
25	29
30	15

## Tablas Tiempo vs Concentración (200 ppm).

**Tabla LXIII.** Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (200 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	200
5	193
10	188
15	174
20	150
25	134
30	113

**Tabla LXIV.** Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (200 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	200
5	188
10	177
15	146
20	111
25	87
30	64

**Tabla LXV.** Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (200 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	200
5	173
10	155
15	133
20	71
25	59
30	30

## Tablas Tiempo vs Concentración (300 ppm).

**Tabla LXVI.** Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (300 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	300
5	280
10	265
15	244
20	224
25	215
30	200

**Tabla LXVII.** Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (300 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	300
5	274
10	240
15	166
20	135
25	112
30	80

**Tabla LXVIII.** Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (300 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/L)</b>
0	300
5	236
10	207
15	172
20	144
25	77
30	48

## Tablas Tiempo vs Concentración (400 ppm).

**Tabla LXIX.** Datos tiempo-concentración de la muestra 1 (400 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	400
5	392
10	374
15	366
20	348
25	321
30	310

**Tabla LXX.** Datos tiempo-concentración de la muestra 2 (400 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	400
5	350
10	320
15	276
20	244
25	220
30	104

**Tabla LXXI.** Datos tiempo-concentración de la muestra 3 (400 ppm).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración CN<sup>-</sup> (mg/l)</b>
0	400
5	304
10	221
15	174
20	137
25	95
30	56

**Tablas -dt/dc y 1/C (100 ppm).**

**Tabla LXXII.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (100 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.18	0.01
0.1831	0.0109
0.1880	0.0119
0.1949	0.0133
0.2036	0.0152
0.2214	0.0189
0.2352	0.0217

**Tabla LXXIII.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (100 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.268869	0.01
0.2768	0.0116
0.2879	0.0139
0.3073	0.0179
0.3311	0.0227
0.3486	0.0263
0.4080	0.0385

**Tabla LXXIV.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (100 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.3552	0.01
0.3710	0.0132
0.3810	0.0152
0.4053	0.02
0.4370	0.0263
0.5140	0.0417
0.6394	0.0667

**Tablas -dt/dc y 1/C (200 ppm).**

**Tabla LXXV.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (200 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.122329	0.005
0.12332021	0.0052
0.1240734	0.0053
0.12641264	0.0057
0.13143867	0.0067
0.13578955	0.0075
0.14336991	0.0088

**Tabla LXXVI.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (200 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.222182	0.005
0.22398085	0.0053
0.22584407	0.0056
0.23260548	0.0068
0.24477838	0.0090
0.25878621	0.0115
0.28206875	0.0156

**Tabla LXXVII.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (200 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.3371075	0.005
0.34165029	0.0058
0.34555806	0.0065
0.35177068	0.0075
0.38999296	0.0141
0.40666949	0.0169
0.50205	0.0333

**Tablas -dt/dc y 1/C (300 ppm).**

**Tabla LXXVIII.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (300 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.08724233	0.0033
0.08861679	0.0036
0.08978377	0.0038
0.09165861	0.0041
0.09377098	0.0045
0.09484977	0.0047
0.0968635	0.0050

**Tabla LXXIX.** Datos de -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (300 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.2461	0.0033
0.2480	0.0036
0.2511	0.0042
0.2624	0.0060
0.2707	0.0074
0.2799	0.0089
0.3014	0.0125

**Tabla LXXX.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (300 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.3094	0.0033
0.3150	0.0042
0.3186	0.0048
0.3247	0.0058
0.3316	0.0069
0.3687	0.0130
0.4168	0.0208

## Tablas -dt/dc y 1/C (400 ppm).

**Tabla LXXXI.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 1 (400 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.0591	0.0025
0.0594	0.0026
0.0602	0.0027
0.0605	0.0027
0.0614	0.0029
0.0629	0.0031
0.0635	0.0032

**Tabla LXXXII.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 2 (400 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.2027	0.0025
0.2050	0.0029
0.2066	0.0031
0.2098	0.0036
0.2128	0.0041
0.2156	0.0045
0.2475	0.0096

**Tabla LXXXIII.** Datos -dt/dc y 1/C de la muestra 3 (400 ppm).

<b>-dt/dc</b>	<b>1/C</b>
0.20271925	0.0025
0.20768322	0.0033
0.21545113	0.0045
0.22313621	0.0057
0.23289562	0.0073
0.25318632	0.0105
0.29928036	0.0179

## Tablas de Cf/C0 y ln(Cf/C0) (100 ppm).

**Tabla LXXXIV.** Cf/C0 y ln (Cf/C0) de la muestra 1 (100 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.92	0.0834
0.84	0.1744
0.75	0.2877
0.66	0.4155
0.53	0.6349
0.46	0.7765

**Tabla LXXXV.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 2 (100 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.86	0.1508
0.72	0.3285
0.56	0.5798
0.44	0.8210
0.38	0.9676
0.26	1.3471

**Tabla LXXXVI.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 3 (100 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.76	0.2744
0.66	0.4155
0.5	0.6931
0.38	0.9676
0.24	1.4271
0.15	1.8971

**Tablas de Cf/C0 y ln(Cf/C0) (200 ppm).**

**Tabla LXXXVII.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 1 (200 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.965	0.0356
0.94	0.0619
0.87	0.1393
0.75	0.2877
0.67	0.4005
0.565	0.5709

**Tabla LXXXVIII.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 2 (200 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.94	0.0619
0.885	0.1222
0.73	0.3147
0.555	0.5888
0.435	0.8324
0.32	1.1394

**Tabla LXXXIX.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 3 (200 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.865	0.1450
0.775	0.2549
0.665	0.4080
0.355	1.0356
0.295	1.2208
0.15	1.8971

### Tablas de Cf/C0 y ln(Cf/C0) (300 ppm).

**Tabla XC.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 1 (300 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.9333	0.0690
0.8833	0.1241
0.8133	0.2066
0.7467	0.2921
0.7167	0.3331
0.6667	0.4055

**Tabla XCI.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 2 (300 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.9133	0.0907
0.8	0.2231
0.5533	0.5918
0.45	0.7985
0.3733	0.9853
0.2667	1.3218

**Tabla XCII.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 3 (300 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.78666667	0.2400
0.69	0.3711
0.57333333	0.5563
0.48	0.7340
0.25666667	1.3600
0.16	1.8326

**Tablas de Cf/C0 y ln(Cf/C0) (400 ppm).**

**Tabla XCIII.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 1 (400 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.98	0.0202
0.935	0.0672
0.915	0.0888
0.87	0.1393
0.8025	0.2200
0.775	0.2549

**Tabla XCIV.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la muestra 4 (400 ppm).

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.875	0.1335
0.8	0.2231
0.69	0.3711
0.61	0.4943
0.55	0.5978
0.26	1.3471

**Tabla XCV.** Cf/C0 y ln(Cf/C0) de la Muestra 3 (400 ppm)

<b>Cf/C0</b>	<b>ln(cf/c0)</b>
1	0
0.76	0.2744
0.5525	0.5933
0.435	0.8324
0.3425	1.0715
0.2375	1.4376
0.14	1.9661

**Tablas de % eliminación de cianuro sin uso del TiO<sub>2</sub>.**

**Tabla XCVI.** 100 ppm: % de eliminación de CN<sup>-</sup> sin TiO<sub>2</sub>.

TiO (g)	Tiempo (min)	CN <sup>-</sup> (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN <sup>-</sup> (%)
0	0	100	-247	2.00	0
0	30	97	-247	1.99	3
0	60	91	-247	1.96	9
0	90	89	-242	1.95	11
0	120	87	-242	1.94	13

**Tabla XCVII.** 200 ppm: % de eliminación de CN<sup>-</sup> sin TiO<sub>2</sub>.

TiO (g)	Tiempo (min)	CN <sup>-</sup> (ppm)	Potencia (mv)	log CN	Eliminación de CN <sup>-</sup> (%)
0	0	200	-262	2.30	0
0	30	195	-262	2.29	2.5
0	60	198	-262	2.30	1
0	90	195	-262	2.29	2.5
0	120	194	-262	2.29	3

**Tabla XCVIII.** 300 ppm: % de eliminación de CN<sup>-</sup> sin TiO<sub>2</sub>.

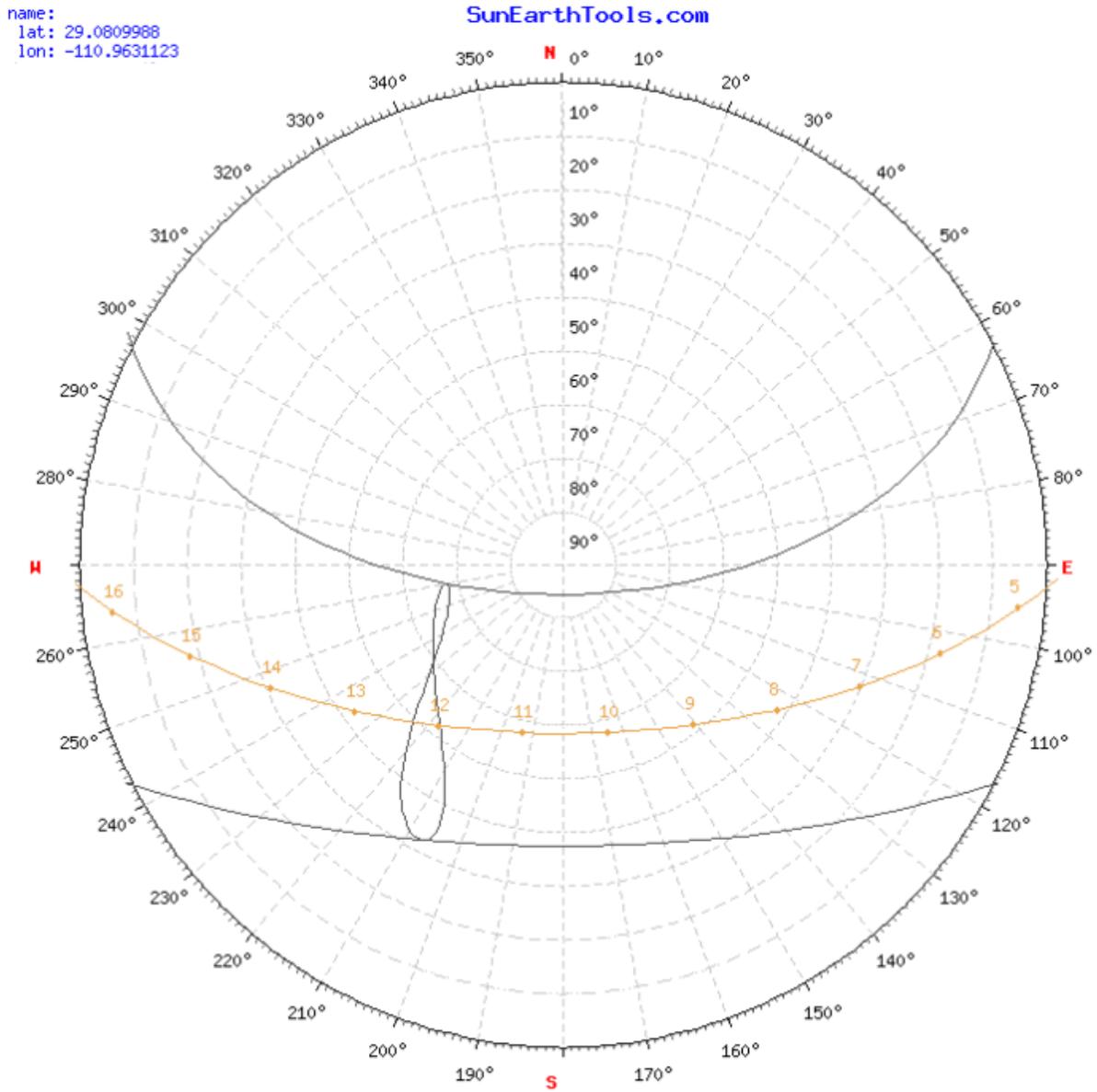
TiO (g)	Tiempo (min)	CN <sup>-</sup> (ppm)	Potencia (mv)	log CN <sup>-</sup>	Eliminación de CN <sup>-</sup> (%)
0	0	300	-272	2.48	0
0	30	299	-272	2.48	0.3
0	60	298	-272	2.47	0.7
0	90	296	-272	2.47	1.3
0	120	293	-272	2.47	2.3

**Tabla XCIX.** 400 ppm: % de eliminación de CN<sup>-</sup> sin TiO<sub>2</sub>.

<b>TiO (g)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>CN<sup>-</sup> (ppm)</b>	<b>Potencia (mv)</b>	<b>log CN<sup>-</sup></b>	<b>Eliminación de CN<sup>-</sup> (%)</b>
0	0	400	-288.3	2.60	0
0	30	399	-288.3	2.60	0.25
0	60	399	-288.3	2.60	0.25
0	90	398	-288	2.60	0.5
0	120	397	-288	2.60	0.75

## ANEXO B: GRAFICOS DE RADIACIÓN SOLAR

Gráfico de coordenadas de la zona (Hermosillo, Sonora) para calcular la ecuación del tiempo de la página [www.sunearthtools.com](http://www.sunearthtools.com).



Gráfica del Azimuth vs Elevación de la zona (Hermosillo, Sonora) obtenido mediante la página [www.sunearthtools.com](http://www.sunearthtools.com)

