



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO LIBRE
APLICANDO NANOPARTÍCULAS DE MANGANESO FERRITA

CUENCA LAPO LUIS FERNANDO
INGENIERO QUÍMICO

SIGUENZA BALLADARES ALISSON PAOLA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2020



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO
LIBRE APLICANDO NANOPARTÍCULAS DE MANGANESO
FERRITA

CUENCA LAPO LUIS FERNANDO
INGENIERO QUÍMICO

SIGUENZA BALLADARES ALISSON PAOLA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2020



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

ESTUDIO DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO LIBRE APLICANDO
NANOPARTÍCULAS DE MANGANESO FERRITA

CUENCA LAPO LUIS FERNANDO
INGENIERO QUÍMICO

SIGUENZA BALLADARES ALISSON PAOLA
INGENIERA QUÍMICA

BLACIO TORO SUSANA ELIZABETH

MACHALA, 15 DE MAYO DE 2020

MACHALA
2020

TRABAJO DE TITULACION

INFORME DE ORIGINALIDAD

9%

INDICE DE SIMILITUD

4%

FUENTES DE
INTERNET

1%

PUBLICACIONES

8%

TRABAJOS DEL
ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

Submitted to Escuela Politecnica Nacional

Trabajo del estudiante

2%

2

Submitted to Universidad Técnica de Machala

Trabajo del estudiante

1%

3

Submitted to CONACYT

Trabajo del estudiante

<1%

4

Submitted to Universidad Europea de Madrid

Trabajo del estudiante

<1%

5

Submitted to Pontificia Universidad Catolica del Peru

Trabajo del estudiante

<1%

6

Submitted to Universidad Santo Tomas

Trabajo del estudiante

<1%

7

Submitted to Universidad Catolica De Cuenca

Trabajo del estudiante

<1%

8

I Matus, L Paniagua, M Benavente. "Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano", Nexo

<1%

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, CUENCA LAPO LUIS FERNANDO y SIGUENZA BALLADARES ALISSON PAOLA, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado ESTUDIO DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO LIBRE APLICANDO NANOPARTÍCULAS DE MANGANESO FERRITA,

otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

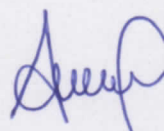
Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

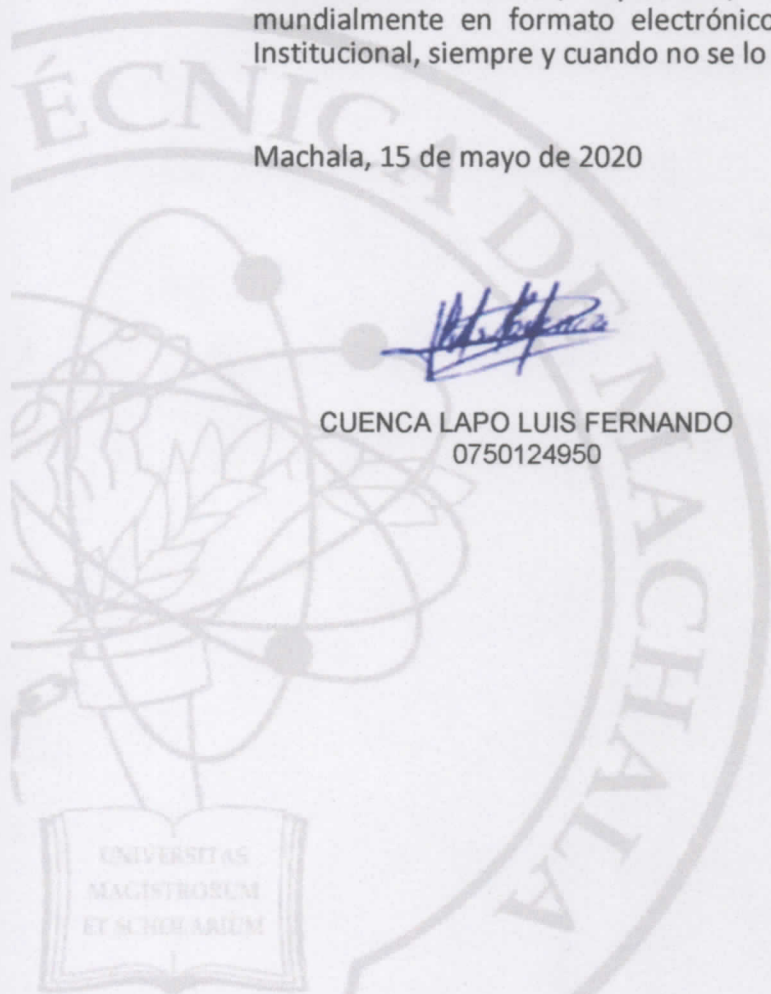
Machala, 15 de mayo de 2020



CUENCA LAPO LUIS FERNANDO
0750124950



SIGUENZA BALLADARES ALISSON PAOLA
0705962918



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios, por estar conmigo siempre, por permitirme tener una vida llena de salud, por darme una hermosa familia, por otorgarme el privilegio de coincidir con personas que han aportado grandemente a mi vida profesional. Él, que con sus maravillosos planes y en medio de las dificultades no ha soltado nunca mi mano.

A ti mi Dios, porque estarás conmigo siempre.

Alisson Paola Siguenza Balladares

Dedico este trabajo a mis padres Carlos Cuenca y Elvia Lapo quienes son un pilar fundamental en el forjamiento de mi vida profesional, siendo mi motivación e inspiración para superar cada adversidad que se presente, a mí hermano por apoyarme incondicionalmente convirtiéndose en una figura a seguir, a mis tías: Eufemia y Gloria Lapo que a distancia me han apoyado y siempre me han brindado de sus consejos, a toda mi familia que son palabras de aliento siempre me han llevado a perseverar, a ser un mejor hombre, a no dejarme vencer ante nada ni nadie, a siempre levantarme si algo me derrumba. Y en especial quiero dedicar este trabajo a mi abuelita que desde el cielo me ilumina, me ampara y espero que desde arriba ella este feliz de verme cumplir esta gran meta.

Luis Fernando Cuenca Lapo

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por darme la vida.

A mi papito Ángel, que con sus esforzadas manos y su infinito amor a incrustado en mi corazón y mi ser el llevar una vida llena de principios y respeto. A mi mamita Rosita María quien, con su esfuerzo diario, su dulzura, su amor incondicional, ha hecho que mis alas crezcan tanto, hasta el punto de sentir que puedo alcanzarlo todo. A mis amadas hermanas Carmen y Nicole por apoyarme y ayudarme en los momentos de dificultad. A la luz de mi vida, mi niño Thiago, por ser perfecto para mí, por darme con una mirada y una palabra inocente, esperanzas de que el mañana será mejor que el hoy. Agradezco de manera muy especial a mis estimados tutores Ing. Byron Lapo y Dra. Susana Blacio por su paciencia, comprensión y por haber sido la mejor guía durante la realización del presente trabajo investigativo, infinitas gracias.

Finalmente, agradezco a mis ángeles amados, mi Papito José y mi Tía Rosario, gracias por su amor. ¡Lo logramos!

Alisson Paola Siguenza Balladares

Agradezco a mi todopoderoso padre celestial por la bendición de cumplir un objetivo más que me planteé en la vida, a cada uno de mis compañeros y amigos que me han enseñado a ser mejor compañero y amigo, a cada uno de los docente que me brindaron un poco de sus conocimiento para forjarme como profesional, de manera especial al Ing. Byron Lapo, Dra. Susana Blacio y al Dr. Víctor Hugo González, por la ayuda prestada, gracias a ellos he podido llegar a culminar con éxito este trabajo.

Luis Fernando Cuenca Lapo

RESUMEN

El sector minero del sur del Ecuador, distribuido entre los Distritos Mineros Portovelo-Zaruma y Ponce Enríquez, constituye una de las principales actividades económicas de la Provincia de El Oro. Las empresas mineras se dedican en su mayoría a la extracción de oro y plata, donde emplean grandes cantidades de cianuro, las cuales usualmente se desechan a las fuentes hídricas sin previo tratamiento. El cianuro es un compuesto químico altamente tóxico que compromete negativamente la salud de la población y el bienestar del medioambiente. En respuesta a ello, la presente investigación se basa en implementar un estudio de oxidación fotocatalítica para la degradación de cianuro, empleando un catalizador ferromagnético de ferrita de manganeso (MnFe_2O_4).

Para la elaboración del catalizador se hizo reaccionar las soluciones de cloruro férrico hexahidratado y sulfato de manganeso monohidratado, cuidando que la relación estequiométrica entre el hierro y el manganeso sea 2:1. Ambas soluciones fueron mezcladas y calentadas a 80°C con ayuda de una plancha de calentamiento. Asimismo, se calentó una solución de NaOH 8M a la misma temperatura, se ajustó el pH de la mezcla a 10.5 y se dejó reaccionar durante 1H30 a temperatura constante de 80°C . Posteriormente, se lavó la ferrita para quitar el exceso de NaOH y se secó durante 24h a 80°C en una estufa. La caracterización del catalizador se realizó mediante análisis de espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier y difracción de rayos X. Los resultados evidenciaron que las nanopartículas de ferrita de manganeso obtenidas poseen una magnetización saturada de 49.6 emu/g, índice de polidispersidad de 0.30 y un tamaño de partícula de 245.9 nm.

Para el estudio de oxidación fotocatalítica de cianuro se realizaron experimentos en un fotorreactor de doble camisa con agitación (300 rpm), temperatura (22°C) y pH (10) constante, donde se variaron diferentes parámetros tales como el agente oxidante H_2O_2 , % O_2 , luz y catalizador. Para cada experimento se preparó una solución problema de cianuro de sodio de 100ppm, la cual se hizo reaccionar durante una hora bajo diversas condiciones experimentales, tomándose muestras cada 5 minutos. La determinación de cianuro en las muestras recolectadas se realizó mediante el método espectrofotométrico del picrato alcalino,

el cual se basa en la reacción entre el cianuro y el ácido pícrico, reflejada por un cambio de color de la solución de amarillo-verdoso a rojizo como producto de la pérdida de uno de los grupos nitro (NO_2) del ácido pícrico, el cual es reemplazado en la estructura química por un grupo amino (NH_2). Cada muestra fue analizada a una longitud de onda de 475nm después de haber reaccionado a 70°C durante 1h30.

Por su parte, el estudio cinético aplicó los modelos matemáticos de Pseudo Primer y Segundo Orden, así como el modelo de Langmuir-Hinshelwood; donde se estableció que los mejores sistemas fueron H_2O_2 -UV y H_2O_2 -UV-Aire-Ferrita, los cuales se ajustaron a la cinética de primer orden, obteniéndose una constante de velocidad de reacción (k) de 0.0662 y 0.0769 respectivamente, así como un R^2 de 0.9869 en ambos casos; permitiendo una remoción final de cianuro del 98%.

Palabras claves: Cianuro, fotooxidación, manganeso ferrita, tratamiento, LangmuirHinshelwood.

ABSTRACT

The mining sector in southern Ecuador, distributed between the Portovelo-Zaruma and Ponce Enríquez Mining Districts, constitutes one of the main economic activities of the Province of El Oro. Mining companies are mostly dedicated to the extraction of gold and silver, where they use large amounts of cyanide, which are usually disposed of in water sources without prior treatment. Cyanide is a highly toxic chemical compound that negatively compromises the health of the population and the well-being of the environment. In response, the present research is based on implementing a photocatalytic oxidation study for cyanide degradation, using a ferromagnetic manganese ferrite catalyst (MnFe_2O_4).

For the preparation of the catalyst, the solutions of ferric chloride hexahydrate and manganese sulfate monohydrate were reacted, taking care that the stoichiometric ratio between iron and manganese is 2:1. Both solutions were mixed and heated to 80 °C with the help of a heating plate. Also, an 8M NaOH solution was heated to the same temperature, the pH of the mixture was adjusted to 10.5 and allowed to react for 1h30 at a constant temperature of 80 °C. Subsequently, the ferrite was washed to remove excess NaOH and dried for 24h at 80 °C in an oven. The characterization of the catalyst was carried out by means of infrared spectroscopy analysis by Fourier transform and X-ray diffraction. The results evidenced that the manganese ferrite nanoparticles obtained have a saturated magnetization of 49.6 emu /g, polydispersity index of 0.30 and a particle size of 245.9 nm.

For the study of cyanide photocatalytic oxidation, experiments were carried out in a double jacket photoreactor with stirring (300 rpm), temperature (22 °C) and constant pH (10), where different parameters such as the oxidizing agent H_2O_2 , % O_2 , light and catalyst. For each experiment, a 100ppm sodium cyanide test solution was prepared, which was reacted for one hour under various experimental conditions, taking samples every 5 minutes. The cyanide determination in the collected samples was carried out by means of the alkaline picrate spectrophotometric method, which is based on the reaction between cyanide and picric acid, reflected by a color change of the solution from greenish-yellow to reddish as product. of the loss of one of the nitro groups (NO_2) of picric acid, which is replaced in the chemical structure

by an amino group (NH₂). Each sample was analyzed at a wavelength of 475nm after having reacted at 70 ° C for 1h30.

For its part, the kinetic study applied the mathematical models of Pseudo First and Second Order, as well as the Langmuir-Hinshelwood model; where it was established that the best systems were H₂O₂-UV and H₂O₂-UV-Air-Ferrite, which were adjusted to the first-order kinetics, obtaining a reaction rate constant (k) of 0.0662 and 0.0769 respectively, as well as a R² of 0.9869 in both cases; allowing a final removal of cyanide of 98%.

Keywords: Cyanide, photooxidation, manganese ferrite, treatment, Langmuir-Hinshelwood

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTO	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xi
ÍNDICE DE DIAGRAMA	xi
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	xi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
ÍNDICE DE ANEXOS	xii
INTRODUCCIÓN.....	- 1 -
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN	- 3 -
HIPÓTESIS	- 4 -
HIPÓTESIS NULA	- 4 -
HIPÓTESIS ALTERNATIVA.....	- 4 -
JUSTIFICACIÓN.....	- 5 -
OBJETIVOS.....	- 6 -
OBJETIVO GENERAL	- 6 -
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	- 6 -
CAPÍTULO I.....	- 7 -
1. MARCO TEÓRICO	- 7 -
1.1 Contaminación de los recursos hídricos	- 7 -
1.2 Cianuro.....	- 7 -
1.2.1 Propiedades del cianuro.....	- 7 -
1.2.2 Uso del cianuro.....	- 8 -

1.2.3	Toxicidad del cianuro	- 8 -
1.2.3.1.	Impacto del cianuro en la salud	- 8 -
1.2.3.2.	Impacto del cianuro en el ambiente.....	- 9 -
1.3	El cianuro en la minería	- 9 -
1.4	Normativa vigente.....	- 9 -
1.5	Tratamientos para la remoción de cianuro en fuentes hídricas	- 11 -
1.5.1	Tratamientos Biológicos.....	- 11 -
1.5.2	Tratamientos Físicos.....	- 11 -
1.5.2.1	Degradación natural	- 11 -
1.5.2.2	Adsorción	- 12 -
1.5.3	Tratamientos Químicos.....	- 12 -
1.5.3.1	Proceso de cloración alcalina	- 12 -
1.5.3.2	Proceso de dióxido de azufre/aire	- 13 -
1.5.3.3	Peróxido de Hidrógeno.....	- 13 -
1.5.3.4	Ozonización.....	- 13 -
1.5.3.5	Oxidación avanzada	- 13 -
1.6	Fotooxidación	- 14 -
1.6.1	Generalidades	- 14 -
1.7	Espinel ferrita.....	- 14 -
1.7.1	Propiedades de la ferrita de manganeso	- 15 -
1.8	Estudio cinético de fotooxidación.....	- 15 -
1.8.1	Modelo de Pseudo-Primer Orden	- 15 -
1.8.2	Modelo de Pseudo-Segundo Orden	- 15 -
1.8.3	Modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	- 16 -
CAPÍTULO II.....		- 17 -
2.	METODOLOGÍA.....	- 17 -

2.1	Ubicación de la investigación	- 17 -
2.2	Desarrollo experimental.....	- 17 -
2.2.1	Preparación de la solución de cloruro férrico	- 17 -
2.2.2	Preparación de la solución de sulfato de manganeso	- 17 -
2.2.3	Preparación del catalizador ferrita de manganeso	- 17 -
2.3	Estudio de fotooxidación del cianuro	- 19 -
2.3.1	Preparación de NaOH 0.0001M pH 10	- 19 -
2.3.2	Preparación de la solución problema.....	- 19 -
2.3.3	Parámetros de estudio.....	- 19 -
2.4	Determinación de cianuro libre por espectrofotometría	- 22 -
2.4.1	Método empleado en la determinación de cianuro libre.....	- 22 -
2.4.2	Preparación de picrato alcalino.....	- 22 -
2.4.3	Obtención de la curva de calibración	- 22 -
2.5	Caracterización del catalizador ferrita de manganeso	- 23 -
2.5.1	Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR).....	- 23 -
2.5.2	Difracción de rayos X (XDR).....	- 23 -
2.6	Reactivos, materiales y equipos utilizados	- 23 -
2.6.1.	Reactivos	- 23 -
2.6.2.	Materiales	- 24 -
2.6.3.	Equipos.....	- 24 -
CAPITULO III		- 25 -
3.	RESULTADOS	- 25 -
3.1	Caracterización de nanopartículas de manganeso ferrita.....	- 25 -
3.1.1	Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR).....	- 26 -
3.2	Cinética del proceso de fotooxidación.....	- 26 -
3.2.1	Pseudo Primer Orden.....	- 26 -

3.2.2 Pseudo Segundo Orden.....	- 30 -
3.2.3 Langmuir-Hinshelwood.....	- 34 -
CAPITULO IV	- 37 -
4. CONCLUSIONES.....	- 37 -
CAPITULO V.....	- 38 -
5. RECOMENDACIONES	- 38 -
BIBLIOGRAFÍA	- 39 -
ANEXOS	- 47 -

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Caracterización de MnFe ₂ O ₄ . a) patrones de DRX, b) bucles de histéresis magnética (300 K)	- 25 -
Gráfico 2: Caracterización MF-80. a) espectros FTIR.....	- 26 -
Gráfico 3: Comparación 1 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden	- 27 -
Gráfico 4: Comparación 2 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden	- 28 -
Gráfico 5: Comparación 3 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden	- 29 -
Gráfico 6: Comparación 4 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden	- 29 -
Gráfico 7: Comparación 1 Modelo Pseudo Segundo Orden	- 30 -
Gráfico 8: Comparación 2 Modelo Pseudo Segundo Orden	- 31 -
Gráfico 9: Comparación 3 Modelo Pseudo Segundo Orden	- 32 -
Gráfico 10: Comparación 4 Modelo Pseudo Segundo Orden	- 32 -
Gráfico 11: Prueba experimental ajustada modelo Langmuir-Hinshelwood	- 35 -
Gráfico 12: Porcentaje de remoción final de cianuro en agua sintética	- 35 -

ÍNDICE DE DIAGRAMA

Diagrama 1 Proceso de obtención de ferrita de manganeso.....	- 18 -
---	--------

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Reacción picrato sódico-cianuro.....	- 22 -
---	--------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Criterio de calidad de cianuro en fuentes hídricas.....	- 10 -
Tabla 2. Límites de descarga de cianuro en agua	- 10 -
Tabla 3: Parámetros de evaluación.....	- 20 -
Tabla 4: Pruebas experimentales	- 20 -
Tabla 5: Pruebas experimentales adaptadas al Modelo Pseudo Primer Orden	- 33 -
Tabla 6: Pruebas experimentales adaptadas al Modelo Pseudo Segundo Orden	- 34 -

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 Elaboración de la ferrita de manganeso.....	- 47 -
Anexo 2 Medición de la temperatura de la ferrita de manganeso	- 47 -
Anexo 3 Nanopartículas de manganeso ferrita.....	- 48 -
Anexo 4 Secado de la ferrita de manganeso.....	- 48 -
Anexo 5 Sistema fotocatalítico.....	- 49 -
Anexo 6 Toma de muestras	- 49 -
Anexo 7 Filtrado de muestras.....	- 50 -
Anexo 8 Reacción picrato sódico-cianuro.....	- 50 -
Anexo 9 Celda de cuarzo para lectura.....	- 51 -
Anexo 10 Espectrofotómetro DR 6000	- 51 -
Anexo 11 Curva de calibración	- 52 -

INTRODUCCIÓN

Desde hace muchos años la acción del hombre ha hecho que los recursos hídricos se vean comprometidos de manera negativa por las diferentes actividades industriales realizadas a fin de satisfacer su necesidad¹. La industria minera en Ecuador constituye una de las principales actividades económicas después del petróleo, ubicándose la mayoría de la actividad minera en la región sur del país, distribuidos en los diferentes distritos mineros Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma y Nambija², siendo el oro el principal metal extraído³. La minería artesanal y en pequeña escala representa alrededor del 30% de la producción global de oro⁴. La importancia del oro radica en sus grandes propiedades, entre las que destaca su gran conductividad eléctrica, resistencia térmica y resistencia a la corrosión, motivo por el cual se lo emplea en diversos campos como la joyería, electrónica, fotografía, entre otros³.

La minería artesanal y en pequeña escala ha empleado desde hace mucho tiempo la amalgamación con mercurio para la recuperación de oro puesto que es económico, simple y de fácil disponibilidad; pero al pasar el tiempo, los severos daños a la salud de los mineros y a las comunidades aledañas; así como la bioacumulación del mercurio en el medioambiente, presentaron graves problemas sociales y ambientales, poniendo fin a su uso en la minería⁴. Desde el año 1889 la industria minera cambió el método de recuperación de oro al emplear soluciones diluidas de sales de cianuro (NaCN o KCN), lo cual representó un avance significativo del sector minero, ya que se lograron recuperaciones más eficientes de oro en comparación con los métodos tradicionales⁵. El cianuro es un compuesto químico constituido por un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno, que forma un complejo soluble durante el proceso de lixiviación de oro³. Aunque las ventajas del cianuro en la minería son muchas, los problemas ambientales generados ya sea por derrames accidentales o por filtración⁵, o en la mayoría de los casos por falta de conocimiento y/o responsabilidad de parte de los dueños de las empresas mineras, resultan muy preocupantes ya que se generan grandes volúmenes de aguas residuales altamente contaminadas con cianuro. La toxicidad del cianuro radica en la facilidad que posee para enlazarse con diferentes metales en presencia de los distintos

factores ambientales y biológicos, permitiendo así la formación de compuestos altamente tóxicos como el cloruro de cianógeno⁶. Por otra parte, una de las formas más tóxicas del cianuro es el gas cianhídrico (HCN), comúnmente generado a pH menores a 9.2⁵ o como consecuencia de la volatilización de cianuro desde los tanques de lixiviación abiertos⁷. El cianuro en su forma gaseosa (HCN) al ser inhalado por el ser humano y debido a su facilidad de unión, se enlaza irreversiblemente con el hierro, cobre y molibdeno formando compuestos que inhiben la función de cuarenta enzimas en el cuerpo, tales como la metaloproteína citocromo c-oxidasa, interrumpiendo así el mecanismo de transporte de electrones intracelulares, causando asfixia y la muerte en pocos minutos⁸. Por tales motivos, hoy en día resulta controversial el uso del cianuro en la industria minera aurífera, así como también causa expectativa el empleo de nuevos agentes lixiviantes como el agua regia, tiocianatos, tiourea, bromuros y yoduros⁷.

Se han investigado diversos métodos para el tratamiento de aguas residuales cianuradas, entre ellos se encuentran los métodos químicos como la cloración alcalina, método con dióxido de azufre y la oxidación empleando peróxido de hidrógeno, entre otros⁹. Además, se han empleado también métodos físicos como la adsorción con carbón activado, filtración o dilución¹⁰.

La fotooxidación es otro de los métodos empleados durante el tratamiento de efluentes cianurados, el cual se caracteriza por emplear una fuente de luz para oxidar el cianuro a compuestos menos tóxicos¹⁰. Se han probado diversos catalizadores dentro de la fotooxidación de cianuro entre ellos el óxido de titanio (TiO₂)¹⁰, Peróxido de hidrógeno-iones de cobre (H₂O₂/ Cu⁺²)¹¹, grafeno-ZnO¹², entre otros. Actualmente hay distintos catalizadores que han sido el foco central de muchos investigadores, entre ellos se encuentran los materiales magnéticos como la espinel ferrita, que se caracteriza por poseer un alto nivel de magnetismo, tamaño modificable, buen área superficial, además de poseer un gran poder depurador¹³.

Tomando en cuenta los grandes daños medioambientales presentados en los últimos años en el sur de Ecuador como producto de la descarga directa de grandes volúmenes de efluentes mineros contaminados a los ríos¹⁴, nuestro trabajo experimental se basa en la implementación

de un estudio de oxidación fotocatalítica empleando nanopartículas de manganeso ferrita para la oxidación del cianuro libre en aguas sintéticas, esperando en un futuro su aplicación industrial.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

El tratamiento de efluentes provenientes de la minera constituye una de las principales preocupaciones de la sociedad, ya que la descarga inconsciente de efluentes contaminados provoca una contaminación encadenada de los recursos hídricos y causa alteraciones adversas a la salud de la población aledaña¹⁵.

Industrialmente existen diversos métodos para tratar dichos efluentes, entre ellos se encuentran los procesos biológicos, tratamientos químicos como la cloración alcalina o el uso de óxido de azufre-aire. Sin embargo, la aplicación de la mayoría de ellos genera compuestos tóxicos para el medioambiente⁹.

Por medio del presente estudio se pretende implementar un tratamiento de residuos líquidos mediante un proceso de foto-oxidación, con el propósito de disminuir la concentración de cianuro en fuentes hídricas y preservar a largo plazo los recursos naturales.

HIPÓTESIS

HIPÓTESIS NULA

La ferrita de manganeso no es un catalizador favorable en el proceso de foto-oxidación para la disminución de la concentración de cianuro presente en soluciones acuosas.

HIPÓTESIS ALTERNATIVA

La ferrita de manganeso es un catalizador favorable en el proceso de foto-oxidación para la disminución de la concentración de cianuro presente en soluciones acuosas.

JUSTIFICACIÓN

En Ecuador, debido al incremento de la minería, se ha identificado un notable aumento de la contaminación dentro de la provincia de El Oro¹⁶, por motivos de uso masivo de compuestos altamente tóxicos . Por este motivo, la investigación planteada implementará un sistema de tratamiento a base de ferrita de manganeso empleando un proceso de fotooxidación para la degradación de cianuro en efluentes provenientes de actividades mineras, los cuales son responsables de la contaminación de los recursos hídricos, la alteración del ecosistema y la salud de las personas. A pesar que la minería simboliza uno de los principales pilares en el desarrollo económico en la provincia, así mismo involucra muchos problemas medioambientales ¹⁷ generando efluentes, los cuales son la principal fuente de contaminación por la presencia de cianuro, metales pesados, compuestos orgánicos, entre otros, que a menudo son descargados directamente a las fuentes hídricas aledañas¹⁸.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Disminuir el grado de contaminación por cianuro libre en soluciones acuosas, mediante el estudio de un proceso de foto-oxidación empleando ferrita de manganeso como catalizador.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar un catalizador a base de ferrita de manganeso para aplicarlo en el estudio de foto-oxidación del cianuro.
- Efectuar ensayos experimentales de foto-oxidación para el tratamiento de soluciones cianuradas.
- Identificar cuál es el grado de disminución del cianuro en soluciones acuosas una vez finalizado el tratamiento de foto-oxidación.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Contaminación de los recursos hídricos

Ecuador es una región minera de oro artesanal y de pequeña escala con aproximadamente 6000 mineros que trabajan con cianuro¹⁹. En los últimos años hemos sido testigos del crecimiento exponencial de la minería en el Distrito Minero Portovelo-Zaruma, ciudades reconocidas a Nivel Nacional por su gran potencial minero, lo que conlleva a la generación de cantidades elevadas de cianuro en los efluentes industriales asociados a la extracción del oro, a sabiendas de la toxicidad del cianuro y su impacto negativo en el medioambiente²⁰.

1.2 Cianuro

El término “cianuro” se usa para describir compuestos que contienen en su estructura el grupo $-C\equiv N$ ²¹. El cianuro es un químico altamente tóxico y muy reactivo²², el cual a través de los efluentes acuosos generados por la diversas actividades industriales, tales como la minería es desechado al medio ambiente²³.

1.2.1 Propiedades del cianuro

El cianuro de sodio (NaCN) es un sólido blanquecino altamente tóxico, soluble en agua y caracterizado por poseer un olor semejante a almendras amargas, pero percibido según los rasgos genéticos de cada individuo. Químicamente se caracteriza por poseer un enlace triple entre un átomo de nitrógeno y un átomo de carbono²⁴. Existen más de mil compuestos de cianuro producidos naturalmente como parte de azúcares, derivados de plantas, hongos bacterias, entre otros⁷.

Las presentaciones más comunes del cianuro dentro del mercado son las sales de cianuro de sodio (NaCN), cianuro de potasio (KCN) y el gas cianhídrico o cianuro de hidrógeno supremamente toxico (HCN)³.

1.2.2 Uso del cianuro

A nivel industrial el cianuro juega un papel primordial en el correcto desarrollo de diferentes áreas de producción. Existen diversas aplicaciones del cianuro en áreas tales como la galvanoplastia, síntesis de compuestos orgánicos, metalurgia, fotografía, entre otras²⁵.

La industria de coque es otra de las aplicaciones que posee el cianuro, donde la carga orgánica resultante del proceso es de gran interés para las empresas, gobiernos y centros ambientalistas por poseer cantidades considerables de compuestos cianurados que alterarían al medio ambiente en caso de no tratarlos. Comúnmente, las aguas residuales provenientes de la industria minera-metalúrgica y de coquización son purificadas con sales de hierro, aunque la eficiencia del proceso esta estrictamente relacionada con la dosis de la sal de hierro incorporada durante el tratamiento, debido a la facilidad de unión que posee el hierro con los sulfuros y coloides²⁶.

La aplicación más común del cianuro y por la cual es reconocida su alta toxicidad, es en la industria minera. En el Ecuador, la minería representa un importante rubro, así como también un problema medioambiental, debido a la gran cantidad de residuos tóxicos generados¹⁴. La mayoría de las plantas de extracción de metales preciosos emplean cianuro de potasio (KCN) o cianuro de sodio (NaCN) desde el año 1887, en la etapa de lixiviación del oro y flotación de cobre, plomo y zinc. Según estadísticas la industria minera emplea alrededor del 18% del cianuro total producido mundialmente²⁷.

1.2.3 Toxicidad del cianuro

1.2.3.1. Impacto del cianuro en la salud

Dentro de la industria química, una de las especies más letales para el ser humano es el cianuro y sus sales derivadas, ya que repercute en la salud del ser humano afectando su sistema nervioso, sistema cardiaco y metabólico, además de inhibir la transferencia de oxígeno causando asfixia²⁸.

Hay diversas fuentes de cianuro, artificiales y naturales. Dentro de las fuentes naturales que contienen cianuro se encuentra la yuca, semillas de albaricoque, linaza y demás plantas o

alimentos. Generalmente el consumo excesivo de estos alimentos provoca los daños mencionados anteriormente. El mecanismo de toxicidad del ser humano y de los animales se da al hidrolizarse los glucósidos cianogénicos de las diferentes fuentes naturales del cianuro, provocando inmediatamente daños al sistema nervioso, sistema respiratorio y cardiovascular por acción del ácido cianhídrico. Algunos tipos de animales poseen una enzima denominada *Rodaneso* que transforma más del 50% del cianuro ingerido en tiocianato, permitiendo así que el cuerpo lo evacue mediante la orina²⁹.

1.2.3.2. Impacto del cianuro en el ambiente

El cianuro en el aire se presenta en forma de gas como ácido cianhídrico, altamente tóxico. La generación del HCN se da como resultado de la quema de combustibles, seda, madera, tabaco, además de los diferentes procesos de pirólisis de proteínas y compuestos con alto contenido de nitrógeno. Debido a su estado gaseoso, el ácido cianhídrico puede recorrer grandes distancias y contaminar su paso durante aproximadamente cinco meses, provocando de esta manera un daño importante e irreparable a la atmósfera²⁰.

1.3 El cianuro en la minería

El uso del cianuro dentro de la minería de oro se da desde hace aproximadamente un siglo³⁰. La minería de oro emplea la cianuración como método de extracción puesto que es muy eficiente y logra extraer la mayor cantidad de oro. Este proceso se basa en disolver el oro y plata, contenidos en los diferentes minerales, empleando soluciones cianuradas a pH mayores a 10 para formar un complejo soluble fuerte de cianuro-oro y cianuro-plata. Aunque la lixiviación del oro es muy eficiente, la formación del complejo plata-oro no lo es, puesto que es un complejo muy débil y por ende conlleva más tiempo de reacción. Posterior a la lixiviación, los metales preciosos contenidos en la solución enriquecida de oro y plata son extraídos por absorción empleando virutas de Zinc o Carbón activado, para luego pasar al proceso de desorción y obtener finalmente los lingotes de oro y plata respectivamente³¹.

1.4 Normativa vigente

Dentro de la normativa establecida en el Libro VI del TULSMA, encontramos los siguientes valores admisibles de cianuro³².

Tabla 1. Criterio de calidad de cianuro en fuentes hídricas

Criterios de calidad para fuentes de agua de consumo humano y doméstico	
Parámetro	Criterio de calidad
Cianuro	0.1 mg/L

Criterio de calidad para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y estuarios.	
Parámetro	Criterio de calidad
Cianuro	0.01 mg/L

Fuente: ³²

Tabla 2. Límites de descarga de cianuro en agua

Límites de descarga sistema de alcantarillado público	
Parámetro	Límite máximo permisible
Cianuro total	1mg/L

Límites de descarga cuerpo de agua dulce	
Parámetro	Límite máximo permisible
Cianuro total	0.1 mg/L

Límite de descarga a un cuerpo de agua marina	
Parámetro	Límite máximo permisible
Cianuro total	0.2 mg/L

Fuente: ³²

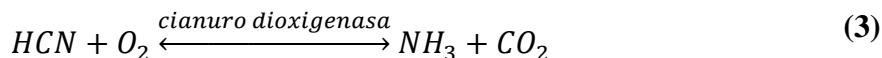
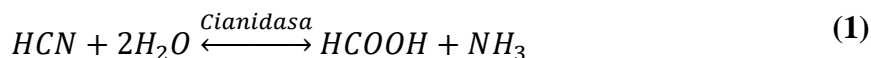
1.5 Tratamientos para la remoción de cianuro en fuentes hídricas

1.5.1 Tratamientos Biológicos

Siempre que sea posible son preferidos los tratamientos biológicos, debido a que son mucho más económicos y poseen mayores rendimientos ya que logran eliminar completamente los contaminantes mediante el empleo de microorganismos (hongos, protozoos y algas)³³. Entre las distintas forma de tratamiento tenemos los procesos biológicos aerobios y anaerobios³⁴.

Existen diversos microorganismos que poseen la capacidad de degradar cianuro, entre ellos se encuentran *Fusarium*, *Hasemula* (hongos), *E.coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Citrobacter*, *Bacillus subtilis* (bacterias), quienes con el NH₃ como intermediario asimilan cianuro para posteriormente usarlo como fuente de nitrógeno y/o carbono³⁵.

Empleando el catalizador enzimático de cianidasa, se hidroliza el cianuro en amoniaco y ácido fórmico (1), así también si se utiliza la enzima cianuro hidratasa el cianuro llevará a cabo el proceso de hidratación a formida (2). Cabe recalcar que las bacterias que usan oxigenasa poseen la capacidad de convertir el cianuro en amoniaco y CO₂ (3)³⁵.



1.5.2 Tratamientos Físicos

Considerados procesos no destructivos debido a que no eliminan los contaminantes solo los transfiere del agua a una segunda fase³³. Entre los tratamientos más comunes encontramos la degradación natural y la adsorción³⁵.

1.5.2.1 Degradación natural

Este tipo de atenuación ocurre en todas las soluciones cianuradas que están expuestas a la atmósfera, las cuales manifiestan una disminución de la concentración de cianuro, como

resultado de las reacción que se llevan a cabo, principalmente las de volatilización, y en menor grado las reacciones de degradación biológica, oxidación, hidrólisis y precipitación⁹.

1.5.2.2 Adsorción

El proceso absorción nos da a conocer la correlación que se presenta entre el adsorbato (compuesto que se encuentra en la solución y se desea mitigar) y el adsorbente³⁶. Los procesos de adsorción debido a su bajo costo, la simplicidad de operación y eficiencia son los más recomendables³⁷.

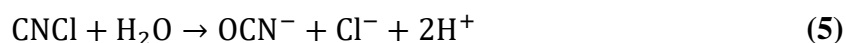
1.5.3 Tratamientos Químicos

En muchos de los procesos químicos con cianuro, se da la el fundamento de la transformación del contaminante (CN⁻) a través de la reacción de oxidación en un compuesto de menor toxicidad⁹. Los tratamientos químicos actúan sobre aquellas moléculas susceptibles de oxidación en los cuales destacan, la cloración alcalina, proceso de dióxido de azufre/aire , la oxidación avanzada, la ozonización³³.

1.5.3.1 Proceso de cloración alcalina

También conocido como cloración de punto de interrupción, fue el proceso más ampliamente usado en el tratamiento de cianuro en su momento, pero hoy en día se usa ocasionalmente ya que ha sido gradualmente reemplazado por otros procesos⁹.

Este proceso se lleva a cabo en dos etapas, con un pH mayor a 10 para conservar la reacción en la cual mediante el uso de cloro, el cianuro se oxida en cianato y para la mínima liberación de ácido cianhídrico (HCN) y cloruro de cianógeno (CNCl), debido a que estos compuestos son extremadamente tóxicos³⁸.



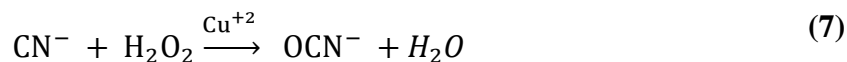
1.5.3.2 Proceso de dióxido de azufre/aire

El proceso de dióxido de azufre y aire es un tratamiento eficaz para la oxidación de cianuro libre y WAD a cianato, empleando una mezcla de dióxido de azufre y aire a un pH controlado 8.0 a 9.0 y en presencia de cobre soluble como catalizador³⁹.



1.5.3.3 Peróxido de Hidrógeno

El proceso del peróxido de hidrógeno es similar al descrito anteriormente, simplemente se reemplaza el dióxido de azufre por el peróxido de hidrógeno, ya que puede oxidar el cianuro a cianato en presencia de un metal de transición³¹.



1.5.3.4 Ozonización

Esta tecnología pertenece a la clase de oxidación avanzada a base de ozono donde a condiciones de presión y temperatura ambiente se da la oxidación a través de la generación de radicales hidroxilo (OH^\cdot)⁴⁰.



1.5.3.5 Oxidación avanzada

Las Avanzadas Tecnologías de Oxidación, han sido extensamente empleadas para la degradación de contaminantes de aguas residuales en los últimos años; éstas se caracterizan por la producción de radicales hidroxilos (OH^\cdot), a través de reacciones redox que ocurren en la superficie de un fotocatalizador por acción de la radiación UV y un agente oxidante⁴¹.

1.6 Fotooxidación

1.6.1 Generalidades

En la última década debido a la demanda ascendente por la descontaminación de aguas residuales se ha impulsado el desarrollo de tecnologías nuevas para la purificación. Si bien las aguas contaminadas pueden ser tratadas por métodos convencionales estos resultan ser inapropiados. Es por ese motivo que se recurre a las técnicas avanzadas de oxidación⁴².

La fotooxidación es un proceso químico en el cual la luz favorece las reacciones de oxidación que se dan en presencia de radicales libres que son formados por los agentes oxidantes presentes, entre ellos se encuentra el peróxido de hidrógeno y el ozono, los cuales son una excelente fuente de generación de radicales. Particularmente, el peróxido de hidrógeno es amigable con el medio ambiente ya que en su proceso de descomposición solamente genera oxígeno y agua⁴³.

Diversos factores intervienen en la eficiencia de la reacción fotocatalítica, tales como tener la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco y el uso de luz visible, son de los más críticos y severos, por lo que para aumentar la eficiencia del proceso se emplean estrategias como: la modificación del semiconductor, uso de un sistema de semiconductores acoplados y el uso de fotocatalizadores soportados⁴².

1.7 Espinel ferrita

Las nanopartículas de espinel ferrita son un conjunto de ferritas de diferentes tipos o estructuras cristalinas que se clasifican según su estructura en granate, hexa y orto ferritas¹³. Poseen diversas aplicaciones en el desarrollo de dispositivos eléctricos, fármacos, dispositivos médicos, así como también en la adsorción y fotooxidación de contaminantes orgánicos y metales pesados. Este tipo de material ha sido el foco principal de investigaciones en los últimos años, puesto que poseen grandes beneficios otorgados por su gran estabilidad, facilidad de obtención, superficie y estructura desequilibrada lo que favorece el proceso de adsorción. Los diferentes tipos de espinel ferrita han sido probados extensivamente como catalizadores en el estudio de fotooxidación debido a que son capaces de absorber la luz visible e incorporar más sitios catalíticos dentro del proceso foto oxidativo⁴⁴.

1.7.1 Propiedades de la ferrita de manganeso

La ferrita de manganeso es un tipo de ferrita espinela que posee una estructura cristalina caracterizada por poseer 96 intersticios: 34 tetraédricos y 32 octaédricos, es un tipo de ferrita mixta, que al igual que las demás variedades de ferritas, tiende a formar aglomerados debido a la gran energía superficial que posee (fuerzas de Van Der Waals) lo cual puede ser una desventaja¹³. Este tipo de ferrita ha sido ampliamente utilizada en los últimos tiempos para la depuración de agua debido a su tamaño, facilidad de separación, costo y gran cantidad de sitios activos que permiten la interacción entre ellas y el contaminante presente en el agua⁴⁵.

En los últimos años se han probado diversos métodos de obtención de ferritas entre los que se destaca la coprecipitación, sol-gel, micro emulsión, entre otros. El tipo de síntesis seleccionada depende del estudio al que se la vaya a aplicar a la ferrita⁴⁵.

1.8 Estudio cinético de fotooxidación

1.8.1 Modelo de Pseudo-Primer Orden

El modelo matemático de Pseudo-Primer Orden es uno de los más empleados dentro del estudio cinético. Este modelo fue descrito por Langergre y Svenska en 1898 para determinar la velocidad de remoción de un contaminante presente en el agua⁴⁶. La ecuación fue descrita mediante la siguiente fórmula:

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

Donde q_t y q_e representan la capacidad de absorción en el equilibrio en un periodo de tiempo dado, cuyas unidades son $\frac{mol}{kg}$. Por otro lado, la letra k expresada en unidades $\frac{g}{mg} * \min$, representa la constante de velocidad de absorción dentro del modelo matemático⁴⁶.

1.8.2 Modelo de Pseudo-Segundo Orden

El modelo de Pseudo segundo orden descrito por Ho y McKay es un modelo matemático descrito para establecer la sorción de contaminantes suponiendo una quimisorción⁴⁷. El modelo viene dado como se explica a continuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (10)$$

Donde q_e representa la cantidad de contaminante adsorbida por el adsorbato en la etapa de equilibrio en $\frac{mg}{g}$; mientras q representa la cantidad de contaminante adsorbido en el transcurso del tiempo (t), expresada en $\frac{mg}{g}$. Asimismo, k_2 expresada en $\frac{g}{mg} * \text{min}$, representa la constante de velocidad de adsorción de Pseudo Segundo Orden⁴⁷.

1.8.3 Modelo de Langmuir-Hinshelwood

El modelo de Langmuir-Hinshelwood es un tipo de modelo matemático ampliamente utilizado para ajustes de procesos de catálisis heterogénea⁴⁸, viene dado de la siguiente manera:

$$r = -\frac{dC}{dT} \quad (11)$$

Donde dC representa la variación de la concentración conforme el paso del tiempo (min), representada en unidades de concentración mg/L .

r : representa la velocidad de disminución del contaminante en $\text{min}^{-1} \left(\frac{mg}{L} \right)$

La forma linealizada del modelo de Langmuir- Hinshelwood fue descrito mediante la siguiente ecuación, la cual sirve para la obtención de un modelo de regresión lineal⁴⁹.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{max}} + \frac{1}{r_{max}k_{L-H}} \cdot \frac{1}{C} \quad (12)$$

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

2.1 Ubicación de la investigación

La metodológica y los respectivos ensayos experimentales del presente trabajo de titulación fueron realizados en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala.

2.2 Desarrollo experimental

2.2.1 Preparación de la solución de cloruro férrico

Para la preparación de solución de cloruro férrico, mediante cálculos estequiométricos se procedió a pesar 2.70 gramos de sulfato de manganeso los cuales fueron diluidos en un balón volumétrico de 100ml para obtener una solución 0.1M.

2.2.2 Preparación de la solución de sulfato de manganeso

Para la preparación de la solución de sulfato de manganeso, mediante cálculos estequiométricos se procedió a pesar 0.845 gramos de sulfato de manganeso los cuales fueron diluidos en un balón volumétrico de 100ml para obtener finalmente una solución 0.05M.

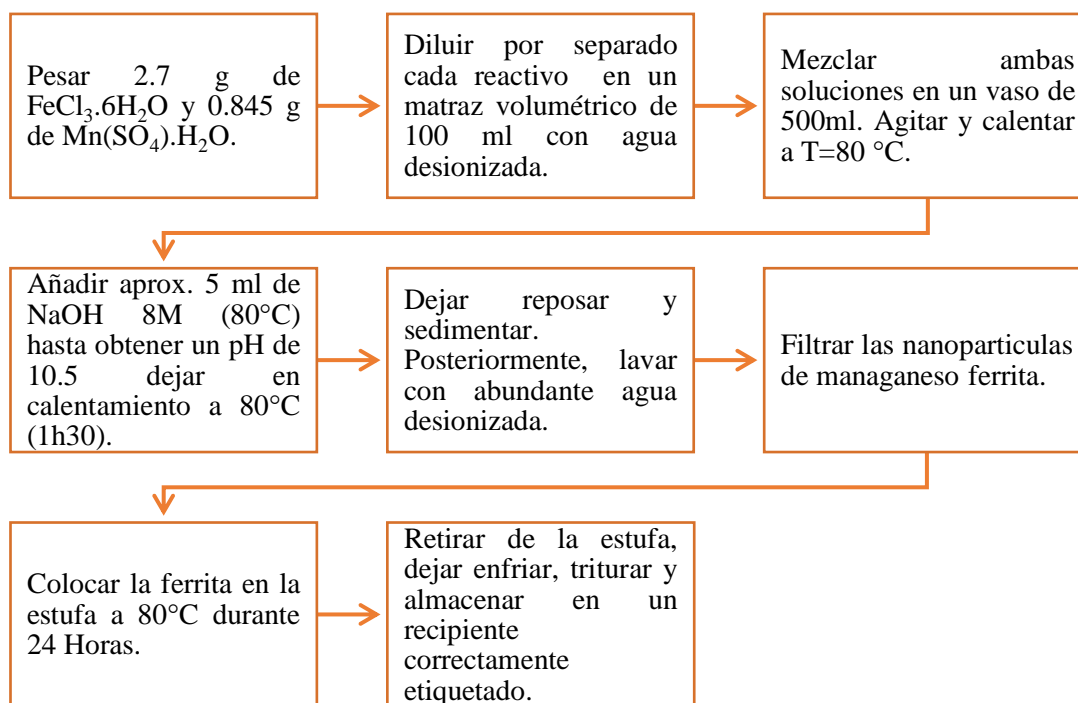
2.2.3 Preparación del catalizador ferrita de manganeso

Para la preparación de las nanopartículas de ferrita de manganeso se procedió a pesar cantidades estequiométricas de cloruro férrico hexahidratado y sulfato de manganeso monohidratado, quedando al final una relación molar 2:1 entre el hierro y el manganeso. Las cantidades pesadas fueron completadas por separado hasta un volumen de 100 ml, para posteriormente ser mezcladas en un vaso de precipitación de 500ml. La mezcla se colocó sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética, donde se agitó vigorosamente a 300 rpm mientras se calentaba hasta llegar a una temperatura de 80°C. Cuando la temperatura de la solución se mantuvo estable a 80°C se procedió a calentar una solución de

NaOH 8M hasta alcanzar la misma temperatura de la mezcla. Una vez alcanzada la temperatura deseada se reguló el pH de la mezcla a 10.5 con la solución concentrada de NaOH 8M, tomando en cuenta que ambas soluciones se encuentren a la misma temperatura al momento del ajuste del pH. Se dejó reaccionar en caliente durante 1h. Terminado este tiempo, se calentó nuevamente la solución de hidróxido de sodio 8M hasta una temperatura de 80°C, para nuevamente regular el pH a 10.5, y se dejó reaccionar la solución durante 30 minutos más a la misma temperatura.

Finalizado este tiempo, se retiró el vaso con la mezcla y se dejó sedimentar la solución para luego filtrar y secar las nanopartículas de ferrita de manganeso durante 24h en la estufa. Pasado las 24h se colocó la cápsula en un desecador, se trituro con ayuda de un mortero y finalmente se envasó en un recipiente limpio y correctamente rotulado.

Diagrama 1 Proceso de obtención de ferrita de manganeso



Fuente: Elaboración propia

2.3 Estudio de fotooxidación del cianuro

2.3.1 Preparación de NaOH 0.0001M pH 10

Se preparó previamente una solución concentrada de NaOH 2M, para lo cual se pesó con exactitud 2g de NaOH grado analítico y se completó con agua desionizada hasta un volumen de 25ml. Posteriormente, se realizaron los cálculos respectivos para la dilución.

Con ayuda de una micropipeta se midió un volumen exacto de $50\mu\text{l}$ de NaOH 2M y se completó con agua desionizada hasta llegar a un volumen de 1L, obteniéndose de esta manera una solución de NaOH 0.0001M.

2.3.2 Preparación de la solución problema

Para la preparación de la solución madre se utilizó cianuro de sodio (NaCN) grado analítico. Se pesó con exactitud 1.884g de NaCN y se aforó a un volumen de 1L con NaOH 0.0001M, para evitar la generación de HCN.

Posteriormente, se realizaron los cálculos respectivos para la preparación de la solución problema de CN^- . Se midió con exactitud un volumen de 100ml de solución madre de CN^- (1000ppm) y se diluyó hasta un volumen de 1L con NaOH 0.0001M, obteniéndose finalmente la solución problema de 100ppm de CN^- , la misma que se utilizó en los diferentes experimentos.

2.3.3 Parámetros de estudio

Dentro del estudio de fotooxidación del cianuro se variaron diversos parámetros experimentales, enunciados en la **Tabla 3**, a fin de reducir el tiempo de degradación del contaminante.

Tabla 3: Parámetros de evaluación

PARÁMETROS	
Inyección de aire	Saturación 100% O ₂
Agente oxidante	Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)
Fuente de luz	Ultravioleta (UV)
Catalizador	Nanopartículas de manganeso ferrita

Fuente 1: Elaboración propia

La **Tabla 4** muestra los sistemas experimentales evaluados. Cada experimento se realizó con una solución problema de 1L, cuya concentración inicial de cianuro fue de 100ppm y cuyo pH se mantuvo constante en 10. La solución de cada experimento fue agitada a 300rpm y se controló que la temperatura se mantenga constante a 22°C a través de un baño de recirculación implementado en el reactor.

Las muestras fueron tomadas cada 5 minutos durante un proceso de fotooxidación de 1h. El proceso se controló a través del monitoreo de pH y temperatura en cada una de las muestras.

Tabla 4: Pruebas experimentales

PRUEBAS EXPERIMENTALES	
Condición 1	100 ppm de CN ⁻ Luz ultravioleta (UV) Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻
Condición 2	100 ppm de CN ⁻ Aire a saturación (100% O ₂) Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻
Condición 3	100 ppm de CN ⁻ Catalizador ferrita de manganeso (0.01g/L) Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻

Condición 4	100 ppm de CN ⁻ Luz ultravioleta (UV) Aire a saturación (100% O ₂) Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻
Condición 5	100 ppm de CN ⁻ Luz ultravioleta (UV) Catalizador ferrita de manganeso (0.01g/L) Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻
Condición 6	100 ppm de CN ⁻ Aire a saturación (100% O ₂) Catalizador ferrita de manganeso (0.01g/L) Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻
Condición 7	100 ppm de CN ⁻ Luz ultravioleta (UV) Aire a saturación (100% O ₂) Catalizador ferrita de manganeso (0.01g/L) Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻
Condición 8	100 ppm de CN ⁻ Luz ultravioleta (UV) Catalizador ferrita de manganeso (0.01g/L)
Condición 9	100 ppm de CN ⁻ Aire a saturación (100% O ₂) Catalizador ferrita de manganeso (0.01g/L)
Condición 10	100 ppm de CN ⁻ Agente Oxidante 1:1 H ₂ O ₂ -CN ⁻
Condición 11	100 ppm de CN ⁻ Aire a saturación (100% O ₂)
Condición 12	100 ppm de CN ⁻ Luz ultravioleta (UV)

Fuente: Elaboración propia

2.4 Determinación de cianuro libre por espectrofotetría

2.4.1 Método empleado en la determinación de cianuro libre

Para la determinación de cianuro libre se empleó el método del picrato alcalino, el cual ha sido utilizado durante muchos años. La reacción del cianuro con el ácido pícrico se ve reflejada por un cambio de color de la solución de amarillo-verdoso a rojizo. La variación de color se da por la pérdida de uno de los grupos nitro (NO_2) del ácido pícrico, el cual es reemplazado en la estructura química por un grupo amino (NH_2)⁵⁰.

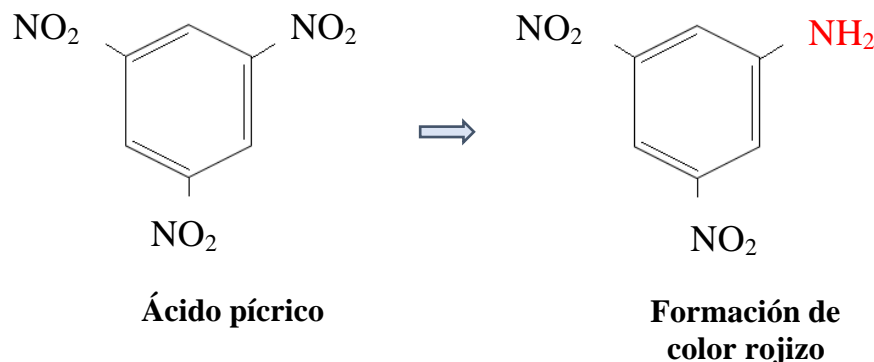


Ilustración 1 Reacción picrato sódico-cianuro
Fuente: ⁵⁰

2.4.2 Preparación de picrato alcalino

Para la determinación de cianuro libre se empleó el método espectrofotométrico del picrato alcalino, el cual se preparó pesando con exactitud 0.25g de ácido pícrico y 2.5 g de carbonato de sodio grado analítico. Ambos reactivos se disolvieron con agua desionizada hasta un volumen aproximado de 450ml. Posteriormente, se agitó la mezcla de Carbonato de sodio-Ácido pícrico durante aproximadamente 10 minutos en un vaso de precipitación de 600ml, con ayuda de una plancha de agitación magnética. Luego del tiempo transcurrido, se midió el pH del picrato alcalino y se ajustó a pH 12 empleando NaOH 2M.

2.4.3 Obtención de la curva de calibración

Para la determinación de cianuro en soluciones sintéticas se realizó una curva de calibración con concentraciones conocidas de cianuro sodio (2.5-5-10-20-30-40-50 ppm), cada solución

fue preparada por triplicado y aforada a un volumen de 25ml con NaOH 0.01M pH=12, para evitar así la generación de HCN altamente tóxico. Se midió con ayuda de una micropipeta un volumen igual de solución cianurada y picrato alcalino. Las soluciones coloreadas de amarillo-verdosa fueron calentadas a Baño María a una temperatura de 70°C durante 1h30, con el propósito de completar la reacción. La intensidad del color de la solución después del calentamiento es directamente proporcional a la concentración de cianuro contenido en la muestra basándonos en el fundamento de la Ley de Lambert-Beer. El color se presentó desde amarillo verdoso hasta rojizo.

2.5 Caracterización del catalizador ferrita de manganeso

Con la finalidad de definir la composición del material sintetizado, se utilizaron diversas técnicas de caracterización, las cuales se detallan a continuación.

2.5.1 Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR)

El método FTIR es una herramienta importante de la química para determinar las estructuras moleculares⁵¹. El FTIR llevó a cabo en el equipo FTIR-ATR Thermo Scientific Nicolet 6700 (Madison, WI, EE. UU.) en un intervalo de 450 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

2.5.2 Difracción de rayos X (XDR)

Esta técnica nos brinda una valiosa información de las estructuras cristalinas del material, como lo son el tamaño del cristalito, así como la distancia entre planos⁵². Los patrones de la técnica fueron obtenidos mediante un equipo Bruker D8 Advance (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemania).

2.6 Reactivos, materiales y equipos utilizados

2.6.1. Reactivos

- Agua desionizada (H_2O)
- Hidróxido de sodio ($NaOH$)
- Cianuro de Sodio ($NaCN$) 99%
- Cloruro Férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)

- Sulfato de manganeso monohidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$)
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3)
- Ácido pícrico $C_6H_2OH(NO_2)_3$

2.6.2. Materiales

- Gafas de seguridad
- Bata de laboratorio
- Mascarilla
- Guantes
- Recipientes de 20ml para toma de muestras
- Frascos ámbar de 1L
- Embudos
- Balón volumétrico: 1L, 500ml, 100ml, 10ml
- Erlenmeyer de 25ml
- Parafilm
- Vasos de precipitados: 25ml, 100ml, 600ml, 1L, 2L
- Tubos de ensayo con tapa rosca
- Espátula
- Termómetro
- Papel filtro
- Papel aluminio

2.6.3. Equipos

- Espectrofotómetro DR 6000
- Estufa
- Desecador
- Cocineta
- Potenciómetro marca Metter Toledo
- Reactor foto catalítico
- Placa calefactora CIMALEC

CAPITULO III

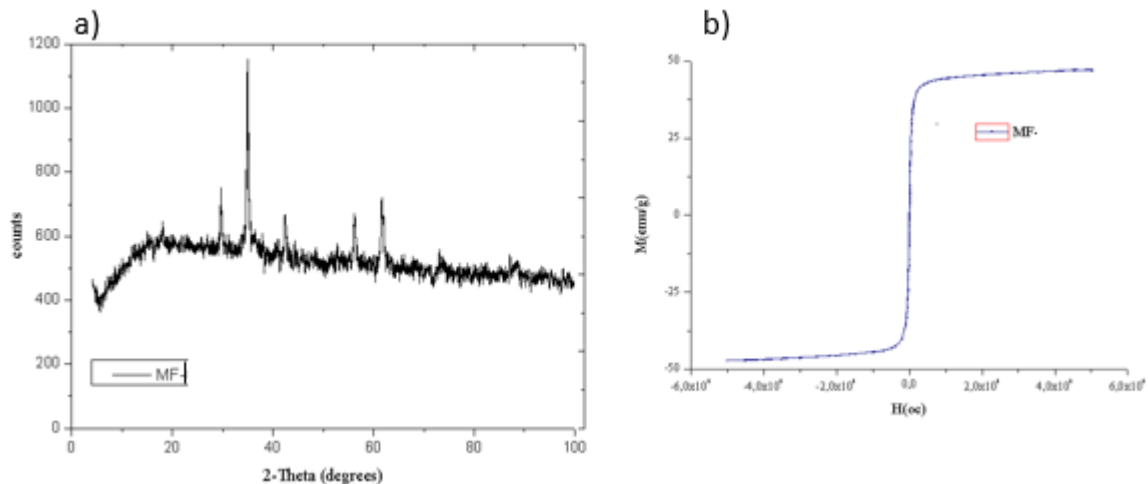
3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de nanopartículas de manganeso ferrita

Mediante un análisis XRD se confirmó la formación de MnFe_2O_4 (**Gráfico 1a**), donde la muestra MF-80 presentó una mayor similitud con la estructura de MnFe_2O_4 , lo cual se evidencia con un 70% de coincidencia, según la base de datos abierta de cristalografía (COD): 96-230-0586.

Las propiedades magnéticas de la ferrita denotan un comportamiento característico de los materiales ferromagnéticos, los bucles de histéresis magnética fueron determinados y representados (**Gráfico 1b**). La MF-80 presentó una magnetización de saturación (M_s) de 49.6 emu/g, un tamaño de partícula de 245.9 nm y un índice de polidispersidad (pdi): 0.30

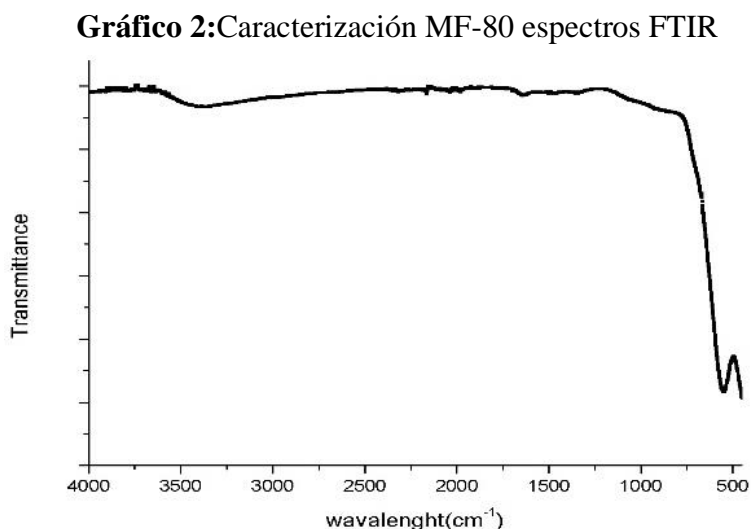
Gráfico 1 Caracterización de MnFe_2O_4 . a) patrones de DRX, b) bucles de histéresis magnética (300 K)



Fuente: Elaboración propia

3.1.1 Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR (**Gráfico 2**) exhiben los grupos funcionales presentes en el material de MF-80. El espectro para MF-80 manifiesta un pico a 552cm^{-1} vinculado con la vibración de Fe-O, que es un exponente de la estructura de la espinela manganeso-ferrita⁵³. Antes de la adsorción el espectro manifestó señales comunes, como por ejemplo un pico a 3281 cm^{-1} que es atribuido a grupos vinculados con hidróxidos⁵⁴.



Fuente: Elaboración propia

3.2 Cinética del proceso de fotooxidación

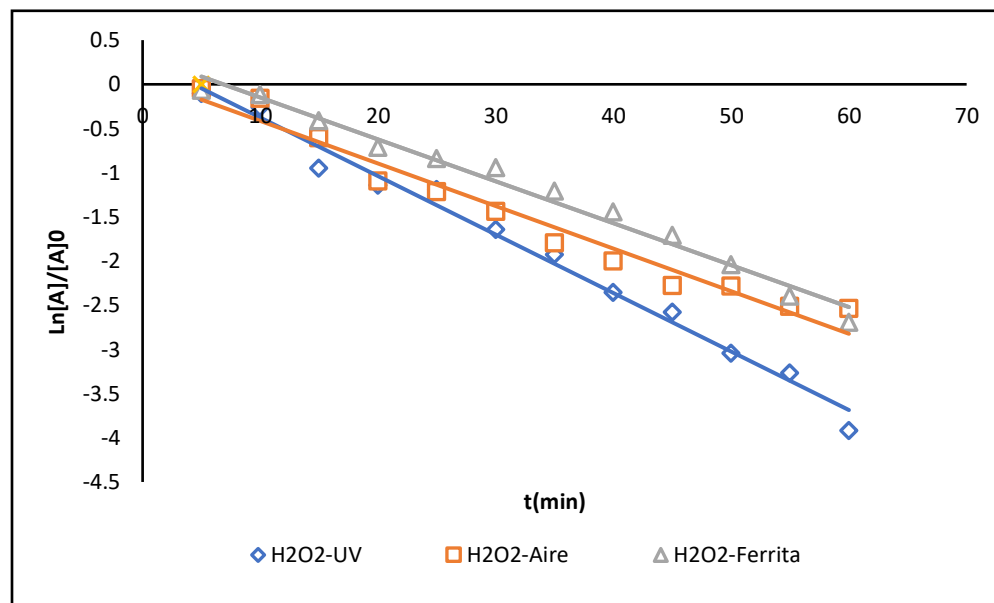
Dentro del estudio cinético realizado en la fotooxidación del cianuro se emplearon diferentes modelos matemáticos con el fin de saber la velocidad en la que se degrada el contaminante en función del tiempo transcurrido. En cada una de las pruebas experimentales se evaluó el orden al que se ajusta cada uno de ellos, para lo cual se empleó el Modelo de Pseudo Primer Orden, Segundo Orden y el modelo establecido para catálisis heterogénea Langmuir-Hinshelwood.

3.2.1 Pseudo Primer Orden

En los gráficos siguientes se muestra el ajuste de los diferentes datos obtenidos en las pruebas experimentales llevadas a cabo. Cada una de las condiciones implementadas dio como

resultado la oxidación de cianuro, aunque no todos oxidaron la misma cantidad de contaminante.

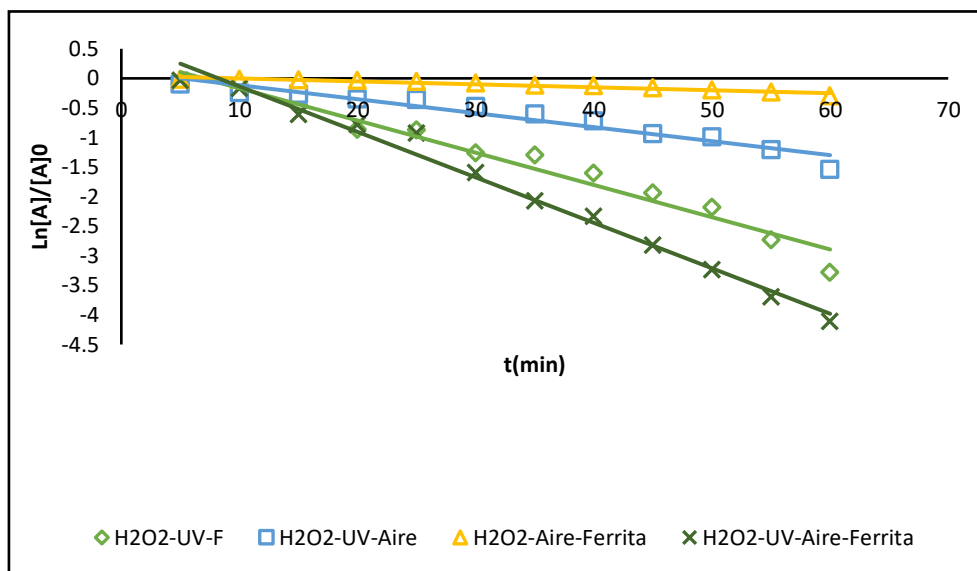
Gráfico 3: Comparación 1 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden



Condiciones: H₂O₂-UV, H₂O₂-Ferrita, H₂O₂-Aire. Concentración del catalizador 0.01g/L, temperatura constante 22°C, pH 10, relación molar 1:1 H₂O₂-CN⁻.

En el **Gráfico 3** se exponen los datos ajustados al Modelo de Pseudo Primer Orden correspondiente a los experimentos H₂O₂-UV, H₂O₂-Ferrita y H₂O₂-Aire, donde se evidencia una pendiente mayor de 0.0662 en el experimento H₂O₂-UV a diferencia de las dos pruebas experimentales restantes, donde la pendiente resulta un poco menor con valores correspondientes a 0.0474 y 0.0482 en H₂O₂-Ferrita y H₂O₂-Aire, lo que nos permite asegurar que hay una mejor velocidad de reacción en la prueba que involucra luz UV. Asimismo, el coeficiente de correlación R² en las diferentes pruebas H₂O₂-UV, H₂O₂-Ferrita y H₂O₂-Aire fue de 0.9869, 0.9825 y 0.9647, lo que nos permite sugerir que el ajuste de los datos obtenidos en el experimento que involucra inyección de aire no es muy bueno.

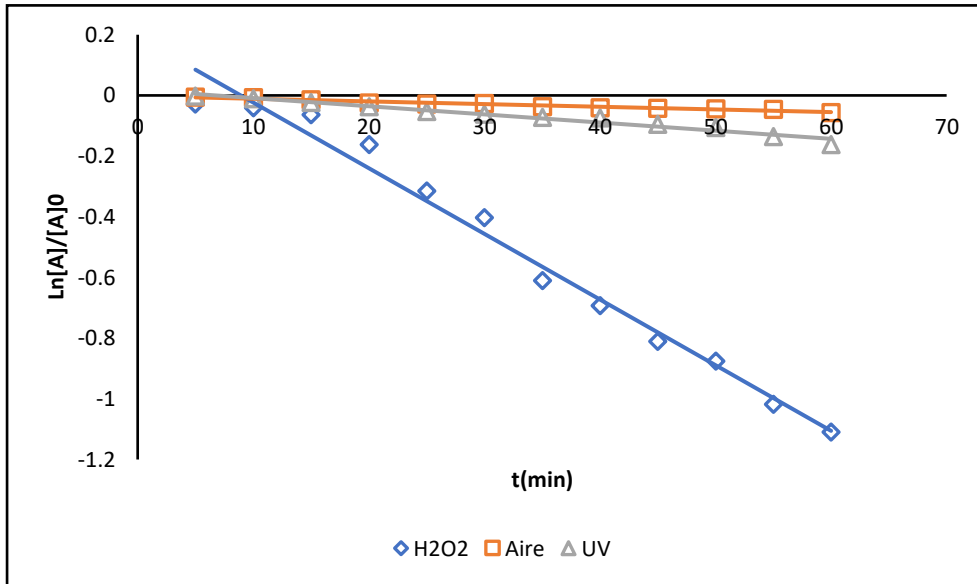
Gráfico 4: Comparación 2 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden



Condiciones: H₂O₂-UV-F, H₂O₂-Aire-Ferrita, H₂O₂-UV-Aire, H₂O₂-UV-Aire-Ferrita. Concentración del catalizador 0.01g/L, temperatura constante 22°C, pH 10, relación molar 1:1 H₂O₂-CN⁻.

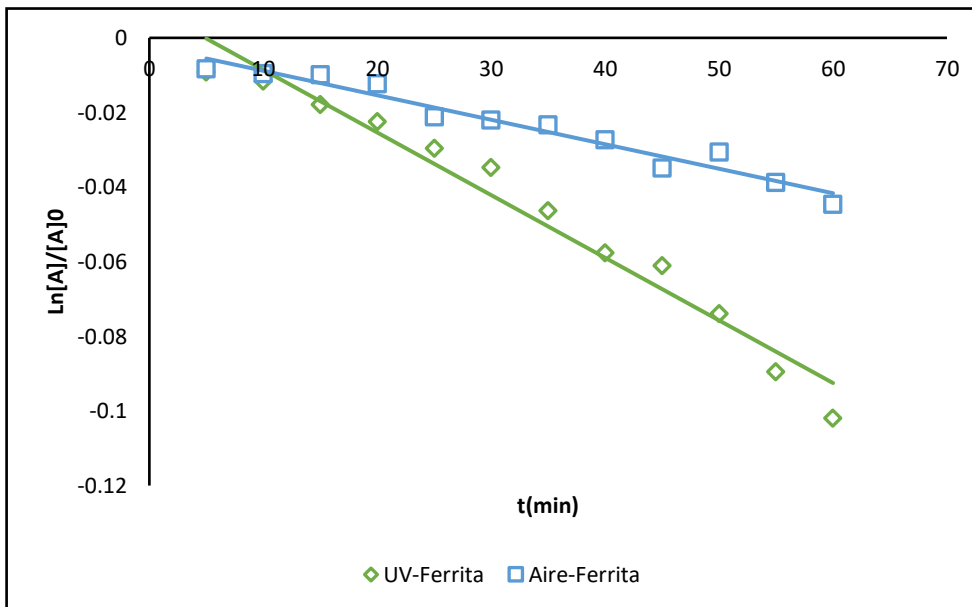
Por su parte en la cinética de Pseudo Primer Orden, presentada en el **Gráfico 4**, podemos observar que los experimentos H₂O₂-UV-F y H₂O₂-UV-Aire-Ferrita, donde se involucra luz, presentan una pendiente buena de 0.0545 y 0.0769 respectivamente. Además, los datos obtenidos en términos de R² fueron también muy buenos, resultando valores de 0.9869 en H₂O₂-UV-Aire-Ferrita y 0.9656 en H₂O₂-UV-F, lo cual no ocurre en los dos experimentos restantes donde se observa pendientes menores y unos coeficientes de correlación muy bajos de 0.9353 y 0.935 en H₂O₂-Aire-Ferrita y H₂O₂-UV-Aire. Todo aquello nos permite suponer que la incorporación de aire no mejora sustancialmente el proceso. El **Gráfico 5** demuestra que la presencia de peróxido de hidrógeno durante el proceso es muy importante y que la incorporación de oxígeno mediante inyección de aire no representa un buen aporte. Por otro lado, se aprecia que la luz UV de la lámpara al estar en contacto con la solución problema ayuda levemente a reducir cianuro. Asimismo, se llevaron a cabo pruebas experimentales en ausencia de agente oxidante (H₂O₂), para conocer el aporte que tiene la luz, el aire y el catalizador dentro del estudio de oxidación fotocatalítica de cianuro.

Gráfico 5: Comparación 3 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden



Condiciones: H₂O₂, UV, Aire. Temperatura constante 22°C, pH 10, relación molar 1:1 H₂O₂-CN⁻.

Gráfico 6: Comparación 4 aplicando Modelo de Pseudo Primer Orden



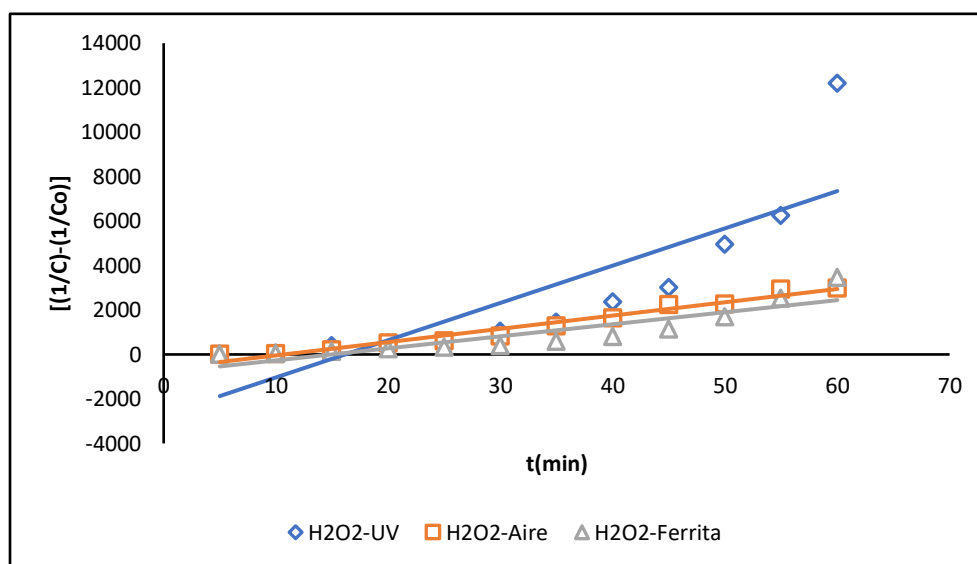
Condiciones: UV-Ferrita, Aire-Ferrita. Concentración del catalizador 0.01g/L, temperatura constante 22°C, pH 10.

El **Gráfico 6** demuestra que los experimentos en ausencia de agente oxidante son ineficientes, oxidando muy levemente la cantidad de contaminante, lo cual se evidencia con valores bajos de pendiente.

3.2.2 Pseudo Segundo Orden

La cinética aplicando el modelo se Pseudo Segundo Orden presentó un buen ajuste de datos en algunas pruebas. Las gráficas a continuación muestran la aplicación del modelo en algunos experimentos llevados a cabo.

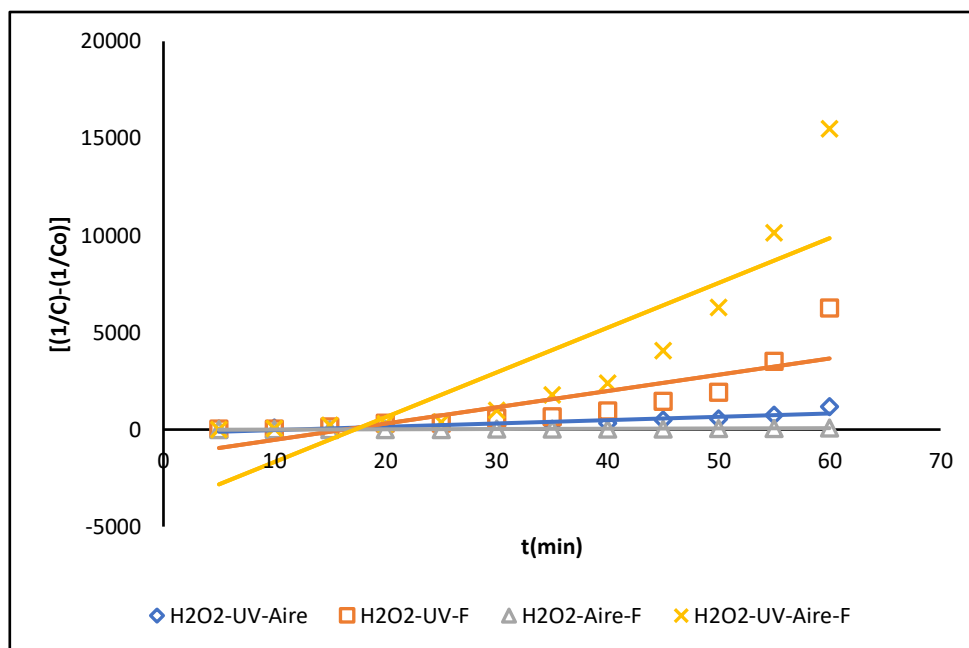
Gráfico 7: Comparación 1 Modelo Pseudo Segundo Orden



Condiciones: H₂O₂-UV, H₂O₂-Ferrita, H₂O₂-Aire. Concentración del catalizador 0.01 g/L, temperatura constante 22°C, pH 10, relación molar 1:1 H₂O₂-CN⁻.

En el **Gráfico 7** y aplicando el Modelo de Pseudo Segundo Orden podemos observar que no hay un buen ajuste de los datos obtenidos en las pruebas H₂O₂-UV y H₂O₂-Ferrita en términos de R², donde se muestran valores muy bajos de 0.7114 y 0.7988, en comparación con lo que se observó en el Modelo de Pseudo Primer Orden, donde el coeficiente de correlación de las pruebas H₂O₂-UV y H₂O₂-Ferrita dio como resultado un R² de 0.9869 y 0.9825 respectivamente. Por el contrario, el experimento H₂O₂-Aire presentó un mejor ajuste al presente modelo.

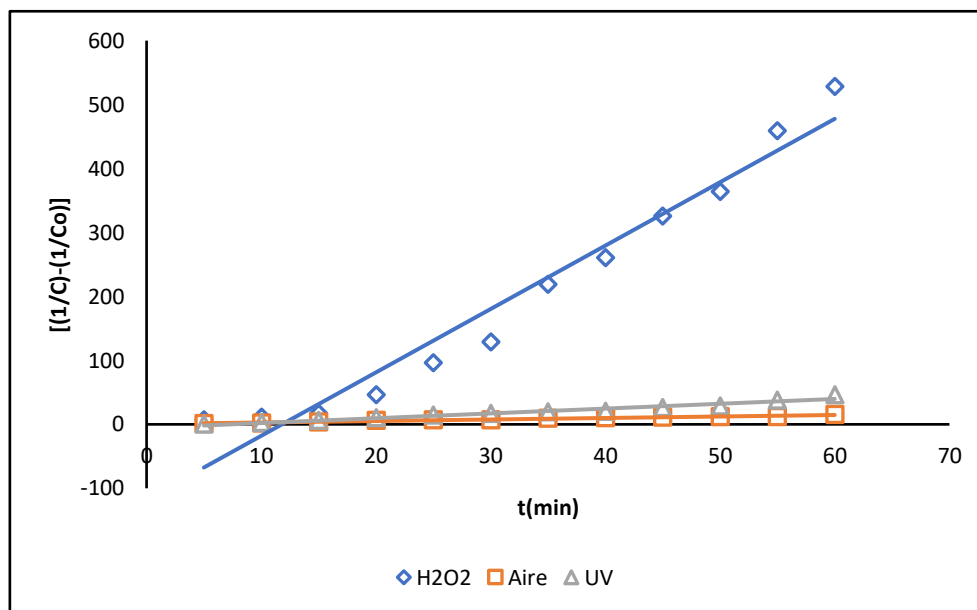
Gráfico 8: Comparación 2 Modelo Pseudo Segundo Orden



Condiciones: H₂O₂-UV-F, H₂O₂-Aire-Ferrita, H₂O₂-UV-Aire, H₂O₂-UV-Aire-Ferrita. Concentración del catalizador 0.01g/L, temperatura constante 22°C, pH 10, relación molar 1:1 H₂O₂-CN⁻.

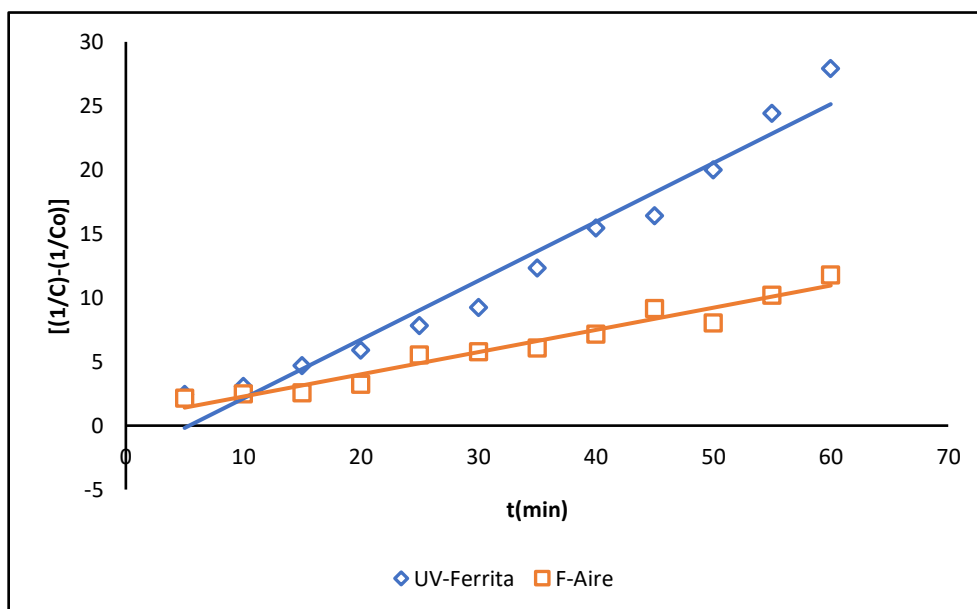
En el **Gráfico 8** se demuestra que el ajuste al modelo lineal Pseudo Segundo Orden en los experimentos H₂O₂-UV-F, H₂O₂-Aire-Ferrita, H₂O₂-UV-Aire y H₂O₂-UV-Aire-Ferrita se ve reflejado con valores muy bajos en términos del coeficiente de correlación. Asimismo, el **Gráfico 9** y **Gráfico 10** evidencian que los datos ajustados a dicho modelo no son buenos en comparación con la aplicación del Modelo Pseudo Primer Orden. Además, se observa que el experimento realizado inyectando Aire mediante difusores tiene un valor de pendiente muy bajo y una oxidación de cianuro totalmente deficiente.

Gráfico 9: Comparación 3 Modelo Pseudo Segundo Orden



Condiciones: H₂O₂, UV, Aire. Temperatura constante 22°C, pH 10, relación molar 1:1 H₂O₂-CN⁻.

Gráfico 10: Comparación 4 Modelo Pseudo Segundo Orden



Condiciones: UV-Ferrita, Aire-Ferrita. Concentración del catalizador 0.01g/L, temperatura constante 22°C, pH 10.

Tabla 5: Pruebas experimentales adaptadas al Modelo Pseudo Primer Orden

PSEUDO PRIMER ORDEN		
Pruebas experimentales	k	R²
H ₂ O ₂ -UV	0.0662	0.9869
H ₂ O ₂ -Ferrita	0.0474	0.9825
H ₂ O ₂ -UV-Aire	0.0237	0.935
H ₂ O ₂ -UV-Ferrita	0.0545	0.9656
H ₂ O ₂ -Aire-Ferrita	0.005	0.9353
H ₂ O ₂ -UV-Aire-Ferrita	0.0769	0.9869
UV-Ferrita	0.0017	0.9663
Ferrita-Aire	0.0007	0.9549
H ₂ O ₂	0.0216	0.9815
UV	0.0027	0.9653

En la **Tabla 5** podemos observar la constante de velocidad de reacción (**k**), así como el coeficiente de correlación (**R²**) de las diversas pruebas experimentales que mejor se adaptaron al modelo de Pseudo Primer Orden en comparación con el Modelo Pseudo Segundo Orden. Además, se observa que las pruebas experimentales que obtuvieron un mejor ajuste con un R² superior a 0.98 y un valor de pendiente más alto fueron los experimentos H₂O₂-UV y H₂O₂-UV-Aire-Ferrita.

Tabla 6: Pruebas experimentales adaptadas al Modelo Pseudo Segundo Orden

PSEUDO SEGUNDO ORDEN		
Pruebas experimentales	k	R²
H ₂ O ₂ -Aire	59.752	0.965
Aire	0.2356	0.9648

En la **Tabla 6** se muestran las dos pruebas experimentales que mejor se adaptan al Modelo de Pseudo Segundo Orden. Los valores establecidos anteriormente fueron los más altos para cada uno de los sistemas en términos de **R²**.

3.2.3 Langmuir-Hinshelwood

El modelo de Langmuir-Hinshelwood aplicado en catálisis homogénea empleando un catalizador sólido dio como resultado el mejor ajuste de los datos de la prueba experimental H₂O₂-UV-Aire-Ferrita (**Gráfico 11**), con un R² igual a 0.9849 y una constante de velocidad (K_{L-H}) de 0.2023.

Gráfico 11: Prueba experimental ajustada modelo Langmuir-Hinshelwood

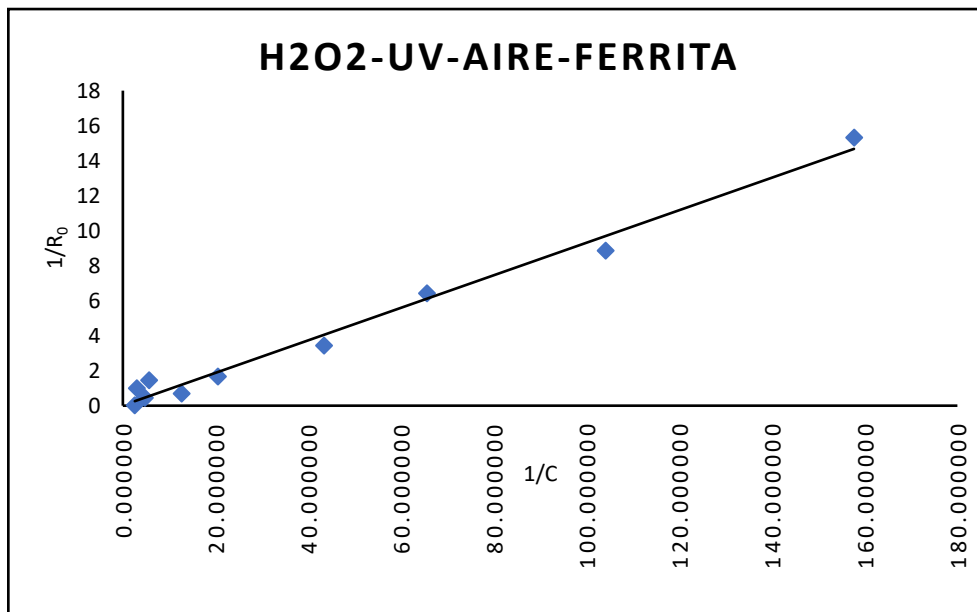
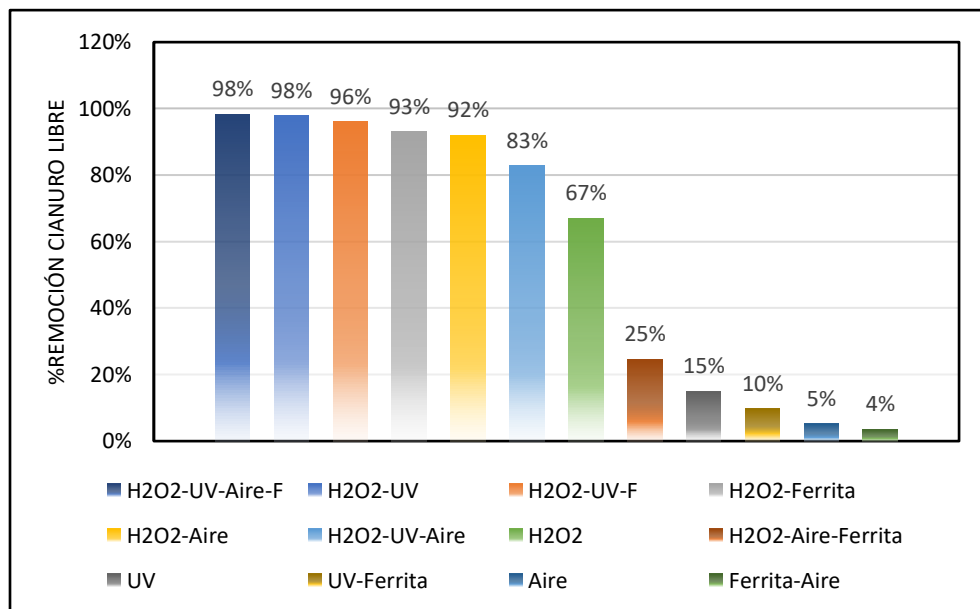


Gráfico 12: Porcentaje de remoción final de cianuro en agua sintética



En el **Gráfico 12** se demuestra que todos los experimentos llevados a cabo lograron oxidar el cianuro presente en el agua sintética, aunque no todos en la misma medida. Los sistemas que oxidaron la mayor cantidad de cianuro fueron H_2O_2 -UV-Aire-Ferrita y H_2O_2 -UV, con una reducción del 98% del cianuro presente, mientras que los experimentos H_2O_2 -UV-Ferrita, H_2O_2 -Ferrita, H_2O_2 -Aire, H_2O_2 -UV-Aire y H_2O_2 oxidaron más del 50% del cianuro, lo cual no ocurrió con el resto de las condiciones, donde las pruebas experimentales H_2O_2 -Aire-Ferrita, UV, UV-Ferrita, Aire y Aire-Ferrita oxidaron del 4 al 25% de cianuro. Por todo aquello, podemos establecer que la presencia de agente oxidante fue fundamental dentro de la presente investigación, lo cual concuerda con las investigaciones publicadas recientemente, donde se demuestra que los sistemas con H_2O_2 son muy eficientes en la oxidación de cianuro, ya que liberan radicales hidroxilo (OH^\cdot), los cuales son responsables de la oxidación y pueden mejorar el proceso en gran medida al aumentar su concentración⁵⁵.

Consecuentemente, al comparar los resultados obtenidos con recientes investigaciones, podemos establecer que el uso de las nanopartículas de manganeso ferrita dentro del presente estudio tuvo un aporte bueno, aunque no excelente, en comparación con lo que enuncian investigadores sobre la incorporación de sistemas modificados con compuestos ferrosos, como son los sistemas de Fe_2O_3 - TiO_2 -Zeolita donde se lograron reducciones del 97% del cianuro en tiempos cortos de reacción⁵⁶. Asimismo, investigadores han puesto a prueba sistemas combinados de Ozono-Peróxido de hidrógeno, los cuales han resultado bastante eficientes, oxidando la totalidad de cianuro presente⁵⁷. Además, se han puesto a prueba la incorporación de iones como catalizadores dentro de los procesos oxidativos, uno de ellos es el ion Cu^{+2} , el cual tiene un efecto muy positivo en la remoción de cianuro, ya que reduce alrededor del 64% del mismo¹¹.

CAPITULO IV

4. CONCLUSIONES

Mediante la presente investigación se concluye lo siguiente:

- El material magnético empleado como catalizador dentro del estudio de fotooxidación de cianuro libre, fue elaborado en óptimas condiciones y su caracterización demostró que las nanopartículas de ferrita de manganeso obtenidas poseen una buena magnetización de 49.6 emu/g, un índice de polidispersidad de 0.30 y un tamaño de partícula de 245.9 nm.
- Los sistemas que involucraron agente oxidante (H_2O_2) y luz UV, mejoraron en gran medida la cinética de fotooxidación y, la utilización del catalizador ferromagnético no mejoró significativamente el proceso. Por otro lado, también se observó que la incorporación de aire mediante difusores no mejoró sustancialmente el proceso.
- El estudio cinético realizado evidenció que los sistemas experimentales H_2O_2 -UV y H_2O_2 -UV-Aire-Ferrita se ajustaron adecuadamente al Modelo de Pseudo Primer Orden, obteniéndose una constante de velocidad de reacción (k) de 0.0662 y 0.0769 respectivamente, cuyo R^2 en ambos casos fue de 0.9869. Además, el porcentaje de reducción de cianuro fue muy bueno para ambos experimentos (jugando un rol fundamental el peróxido de hidrógeno), donde se obtuvo una reducción del 98% de cianuro durante 1h de reacción.

CAPITULO V

5. RECOMENDACIONES

- Las nanopartículas de manganeso ferrita poseen propiedades muy buenas, pero presentan ciertos problemas al momento de ser extraídas una vez concluido el proceso de fotooxidación, puesto que su tamaño es muy pequeño. Por ello, se recomienda realizar modificaciones en la misma con la finalidad de facilitar su separación.
- La presente investigación demostró que la utilización de las nanopartículas de manganeso ferrita como catalizador en las diferentes pruebas experimentales, no resultó muy favorable, por lo que se recomienda mejorar aún más la elaboración de estas nanopartículas y/o emplear sistemas modificados.
- La determinación de cianuro libre empleando el método espectrofotométrico del picrato alcalino resultó muy bueno, aunque se recomienda reemplazar el mismo por un método mucho más rápido si se desea leer una gran cantidad de muestras.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Abiona, O. O.; Sanni, L. O.; Bamgbose, O. An Evaluation of Microbial Load, Heavy Metals and Cyanide Contents of Water Sources, Effluents and Peels from Three Cassava Processing Locations. *J. Food, Agric. Environ.* **2005**, 3, 207–208.
- (2) Carling, G. T.; Diaz, X.; Ponce, M.; Perez, L.; Nasimba, L.; Pazmino, E.; Rudd, A.; Merugu, S.; Fernandez, D. P.; Gale, B. K.; et al. Particulate and Dissolved Trace Element Concentrations in Three Southern Ecuador Rivers Impacted by Artisanal Gold Mining. *Water. Air. Soil Pollut.* **2013**, 224 (2), 1415. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1415-y>.
- (3) Birich, A.; Stopic, S.; Friedrich, B. Kinetic Investigation and Dissolution Behavior of Cyanide Alternative Gold Leaching Reagents. *Sci. Rep.* **2019**, 9 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43383-4>.
- (4) Basu, N.; Clarke, E.; Green, A.; Calys-Tagoe, B.; Chan, L.; Dzodzomenyo, M.; Fobil, J.; Long, R. N.; Neitzel, R. L.; Obiri, S.; et al. Integrated Assessment of Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Ghana-Part 1: Human Health Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2015**, 12 (5), 5143–5176. <https://doi.org/10.3390/ijerph120505143>.
- (5) Johnson, C. A. The Fate of Cyanide in Leach Wastes at Gold Mines: An Environmental Perspective. *Appl. Geochemistry* **2015**, 57, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.023>.
- (6) Ștefănescu, L., Mărginean, S., Ozunu, A., Petrescu, I., & Cordoș, E. Environmental Risks Associated to the Use of Cyanide Technology for Gold Extraction in Romania. *Expo. Risk Assess. Chem. Pollution—Contemporary Methodol.* **2009**, 53 (9), 345–356. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (7) Gökelman, M.; Birich, A.; Stopic, S.; Friedrich, B. A Review on Alternative Gold Recovery Re-Agents to Cyanide. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2016**, 04 (08), 8–17.

<https://doi.org/10.4236/msce.2016.48002>.

- (8) Luque-Almagro, V. M.; Moreno-Vivián, C.; Roldán, M. D. Biodegradation of Cyanide Wastes from Mining and Jewellery Industries. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2016**, *38*, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.12.004>.
- (9) Botz, M. M.; Mudder, T. I.; Akcil, A. U. Cyanide Treatment: Physical, Chemical, and Biological Processes. In *Gold Ore Processing*; Elsevier B.V., 2016; pp 619–645. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63658-4.00035-9>.
- (10) Kim, S. H.; Lee, S. W.; Lee, G. M.; Lee, B. T.; Yun, S. T.; Kim, S. O. Monitoring of TiO₂-Catalytic UV-LED Photo-Oxidation of Cyanide Contained in Mine Wastewater and Leachate. *Chemosphere* **2015**, *143*, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.006>.
- (11) Kim, T. K.; Kim, T.; Jo, A.; Park, S.; Choi, K.; Zoh, K. D. Degradation Mechanism of Cyanide in Water Using a UV-LED/H₂O₂/Cu²⁺ System. *Chemosphere* **2018**, *208*, 441–449. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.198>.
- (12) Neelgund, G. M.; Oki, A. Graphene-Coupled ZnO: A Robust NIR-Induced Catalyst for Rapid Photo-Oxidation of Cyanide. *ACS Omega* **2017**, *2* (12), 9095–9102. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01398>.
- (13) Reddy, D. H. K.; Yun, Y. S. Spinel Ferrite Magnetic Adsorbents: Alternative Future Materials for Water Purification? *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *315*, 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>.
- (14) Peña-Carpio, E.; Menéndez-Aguado, J. M. Environmental Study of Gold Mining Tailings in the Ponce Enriquez Mining Area (Ecuador). *DYNA* **2016**, *83* (195), 237–245. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n195.51745>.
- (15) Edokpayi, J. N.; Odiyo, J. O.; Durowoju, O. S. Impact of Wastewater on Surface Water Quality in Developing Countries: A Case Study of South Africa. *Water Qual.* **2017**,

401–416. <https://doi.org/10.5772/66561>.

- (16) Rodrigo Oviedo, -Anchundia; Moína-Quimí, E.; Naranjo-Morán, J.; Barcos-Arias, M. Contaminación Por Metales Pesados En El Sur Del Ecuador Asociada a La Actividad Minera. *Bionatura* **2017**, 2 (4), 437–441. <https://doi.org/10.21931/rb/2017.02.04.5>.
- (17) Sandoval, F. La Pequeña Minería En El Ecuador. *Mining, Miner. Sustain. Dev.* **2001**, No. 75. <https://doi.org/10.1039/b203596k>.
- (18) Rimarachin-Varas, P.; Huaranga-Moreno, F. Tratamiento de Aguas de Efluentes Minero – Metalúrgicos Utilizando, Métodos Pasivos y Activos En Sistemas Experimentales. *Sciéndo* **2017**, 18 (2), 20–29.
- (19) Adler Miserendino, R.; Bergquist, B. A.; Adler, S. E.; Guimarães, J. R. D.; Lees, P. S. J.; Niquen, W.; Velasquez-López, P. C.; Veiga, M. M. Challenges to Measuring, Monitoring, and Addressing the Cumulative Impacts of Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Ecuador. *Resour. Policy* **2013**, 38 (4), 713–722. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2013.03.007>.
- (20) Jaszczak, E.; Polkowska, Ż.; Narkowicz, S.; Namieśnik, J. Cyanides in the Environment—Analysis—Problems and Challenges. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24 (19), 15929–15948. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9081-7>.
- (21) Pulster, E. L.; Hillman, J. V. CYANIDE. In *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology*; 2015; pp 331–339.
- (22) Ramírez, A. V. Toxicidad Del Cianuro. Investigación Bibliográfica de Sus Efectos En Animales y En El Hombre. *An. la Fac. Med.* **2011**, 71 (1), 43. <https://doi.org/10.15381/anales.v71i1.74>.
- (23) Quispe, L.; Arteaga, M. del C.; Cardenas, E.; López, L.; Santelices, C.; Palenque, E.; Cabrera, S. Eliminación de Cianuro Mediante Sistema Combinado UV/H₂O₂/TiO₂. *Rev. Boliv. Química* **2011**, 28 (2), 113–118.

- (24) Cazar, A. Recuperación de Compuestos de Cianuro de Aguas Residuales Proveniente de La Extracción Del Oro Utilizadas Como Aguas de Riego En La Zona Minera Zaruma – Portovelo, UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR, 2015.
- (25) Ma, J.; Dasgupta, P. K. Recent Developments in Cyanide Detection: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 673 (2), 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.042>.
- (26) Yu, X.; Xu, R.; Wei, C.; Wu, H. Removal of Cyanide Compounds from Coking Wastewater by Ferrous Sulfate: Improvement of Biodegradability. *J. Hazard. Mater.* **2016**, 302, 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.013>.
- (27) Aranguri LLerena, G.; Reyes López, I. A. Cyanide Degradation from Mining Effluent Using Two Reagents: Sodium Metabisulphite and the Metabisulphite Mixture with Hydrogen Peroxide. *TECCIENCIA* **2019**, 13 (25), 1–9. <https://doi.org/10.18180/tecciencia.2018.25.1>.
- (28) Gupta, S.; Chhibber, M.; Mittal, S. K. Amine Derivative of Triphenyl Ether as an Optical Sensor for the Detection of Cyanide Ions and Traces of Water in Acetonitrile Supported with Voltammetric Studies. *J. Appl. Electrochem.* **2019**, 50 (0123456789), 185–195. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01382-3>.
- (29) Huang, H.; Yie, S.; Liu, Y.; Wang, C.; Cai, Z.; Zhang, W.; Lan, J.; Huang, X.; Luo, L.; Cai, K.; et al. Dietary Resources Shape the Adaptive Changes of Cyanide Detoxification Function in Giant Panda (*Ailuropoda Melanoleuca*). *Sci. Rep.* **2016**, 6, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep34700>.
- (30) Kumar, R.; Saha, S.; Dhaka, S.; Kurade, M. B.; Kang, C. U.; Baek, S. H.; Jeon, B. H. Remediation of Cyanide-Contaminated Environments through Microbes and Plants: A Review of Current Knowledge and Future Perspectives. *Geosystem Eng.* **2017**, 20 (1), 28–40. <https://doi.org/10.1080/12269328.2016.1218303>.
- (31) Kuyucak, N.; Akcil, A. Cyanide and Removal Options from Effluents in Gold Mining and Metallurgical Processes. *Miner. Eng.* **2013**, 50–51, 13–29.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>.

- (32) Ministerio del Ambiente del Ecuador. Acuerdo No 097- TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACION SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE: NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES AL RECURSO AGUA; Ecuador, 2015; pp 1–184.
- (33) Isac Oria, L.; Lebrato Martínez, J.; Arnaiz Franco, C. Tratamiento Biológico de Aguas Residuales: I: Eliminación de Carbono Orgánico. *Tecnol. del agua* **2000**, No. 198, 20–27.
- (34) Clemente Rubio, A.; Chica Arrieta, E. L.; Peñuela Mesa, G. A. Procesos de Tratamiento de Aguas Residuales Para La Eliminación de Contaminantes Orgánicos Emergentes. *Rev. Ambient. e Agua* **2013**, 9 (3), 445–458. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1176> Received:
- (35) Lucia, L.; Suni, L. Estudio de Investigación Para Remoción de Cianuro de Los Efluentes de Minera Aurífera de RETAMAS S.A, SAN AGUSTIN, 2014.
- (36) Dubey, S.; Upadhyay, S. N.; Sharma, Y. C. Optimization of Removal of Cr by γ -Alumina Nano-Adsorbent Using Response Surface Methodology. *Ecol. Eng.* **2016**, 97, 272–283. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.005>.
- (37) Gómez, I.; Gómez, M.; Santa, C. Optimización Del Proceso de Adsorción de Cr (VI) Sobre Carbón Activado de Origen Bituminoso. *Inf. tecnológica* **2018**, 29 (Vi), 43–56.
- (38) Reed, B. E.; Islam, A. A.; Bendick, J. Ferrate and Alkaline Chlorination Treatment of Cyanide-Heavy Metal Maritime Wastewater. *J. Environ. Eng. (United States)* **2013**, 139 (5), 661–666. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000676](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000676).
- (39) Mudder, T. I.; Botz, M. M.; Smith, A. Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, Second Edi.; MINING JOURNAL BOOKS LTD: London, 2001.

- (40) Butterworth-Heinemann. Chemical Treatment Technology. In Industrial Water Treatment Process Technology; Pal, P., Ed.; 2017; pp 21–63. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810391-3.00002-3>.
- (41) Hincapié-Mejía, G. M.; Ocampo, D.; Restrepo, G. M.; Marín, J. M. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas Al Tratamiento de Aguas de Lavado de La Producción de Biodiesel. *Inf. Tecnol.* **2011**, 22 (2), 33–42. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000200005>.
- (42) Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes. *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea* **2001**, No. August 2016, 3–26.
- (43) Fernando, L.; Giraldo, G.; Alejandro, E.; Franco, M.; Julián, J.; Arango, S. La Fotocatálisis Como Alternativa Para El Tratamiento de Aguas Residuales. *Rev. Lasallista Investig.* **2003**, 1 (1), 83–92.
- (44) Kaur, M.; Kaur, N.; Vibha. Ferrites: Synthesis and Applications for Environmental Remediation. *ACS Symp. Ser.* **2016**, 1238, 113–136. <https://doi.org/10.1021/bk-2016-1238.ch004>.
- (45) Ali, I. New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (10), 5073–5091. <https://doi.org/10.1021/cr300133d>.
- (46) Elmorsi, T. M.; Mohamed, Z. H.; Shopak, W.; Ismaiel, A. M. Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* **2014**, 05 (17), 1667–1681. <https://doi.org/10.4236/jep.2014.517157>.
- (47) Kumar, K. V.; Sivanesan, S. Pseudo Second Order Kinetic Models for Safranin onto Rice Husk: Comparison of Linear and Non-Linear Regression Analysis. *Process Biochem.* **2006**, 41 (5), 1198–1202. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.11.014>.

- (48) Vasanth Kumar, K.; Porkodi, K.; Selvaganapathi, A. Constrain in Solving Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expression for the Photocatalytic Degradation of Auramine O Aqueous Solutions by ZnO Catalyst. *Dye. Pigment.* **2007**, 75 (1), 246–249. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.035>.
- (49) David Andrés Toscano Moreno. Aplicación de Fotocatálisis Heterogénea Con TiO₂ En La Degradación Del Colorante Trucopocor Negro T Extra y En La Oxidación de Sulfuro, Universidad San Francisco de Quito, 2015. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (50) Singh, H. B.; Wasi, N.; Mehra, M. C. Detection and Determination of Cyanide — A Review. *Detect. Determ. Cyanida-A Rev.* **2006**, 26, 37–41.
- (51) Espinosa, G. S.; Mera, G. A. Alternativas Ambientales Para La Remoción de Cromo Hexavalente En Residuos Líquidos de Los Laboratorios Especializados de La Universidad de Nariño, Universidad de Manizales, 2015.
- (52) Herrera, J. ESTUDIO DE TRANSPORTE ELÉCTRICO Y MAGNÉTICO DE La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ DOPADA CON Al₂O₃ PARA 10, 20 Y 30% EN PESO, UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, 2008, Vol. 9.
- (53) Joshi, S.; Kumar, M.; Chhoker, S.; Srivastava, G.; Jewariya, M.; Singh, V. N. Structural, Magnetic, Dielectric and Optical Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method. *J. Mol. Struct.* **2014**, 1076, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.07.048>.
- (54) Wang, F.; Zhao, J.; Zhou, H.; Li, W.; Sui, N.; Liu, H. O-Carboxymethyl Chitosan Entrapped by Silica: Preparation and Adsorption Behaviour toward Neodymium (III) Ions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, 88 (2), 317–325. <https://doi.org/10.1002/jctb.3850>.
- (55) Pueyo, N.; Miguel, N.; Ovelleiro, J. L.; Ormad, M. P. Limitations of the Removal of Cyanide from Coking Wastewater by Ozonation and by the Hydrogen Peroxide/Ozone

Process. Water Sci. Technol. **2016**, 74 (2), 482–490.
<https://doi.org/10.2166/wst.2016.227>.

- (56) Eskandari, P.; Farhadian, M.; Solaimany Nazar, A. R.; Jeon, B. H. Adsorption and Photodegradation Efficiency of TiO₂/Fe₂O₃/PAC and TiO₂/Fe₂O₃/Zeolite Nanophotocatalysts for the Removal of Cyanide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58 (5), 2099–2112. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05073>.
- (57) Morillo Esparza, J.; Cevallos Cueva, N.; Sandoval Pauker, C.; Vargas Jentsch, P.; Muñoz Bisesti, F. Combined Treatment Using Ozone for Cyanide Removal from Wastewater: A Comparison. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2019**, 35 (2), 459–467. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.02.16>.

ANEXOS



Anexo 1 Elaboración de la ferrita de manganeso



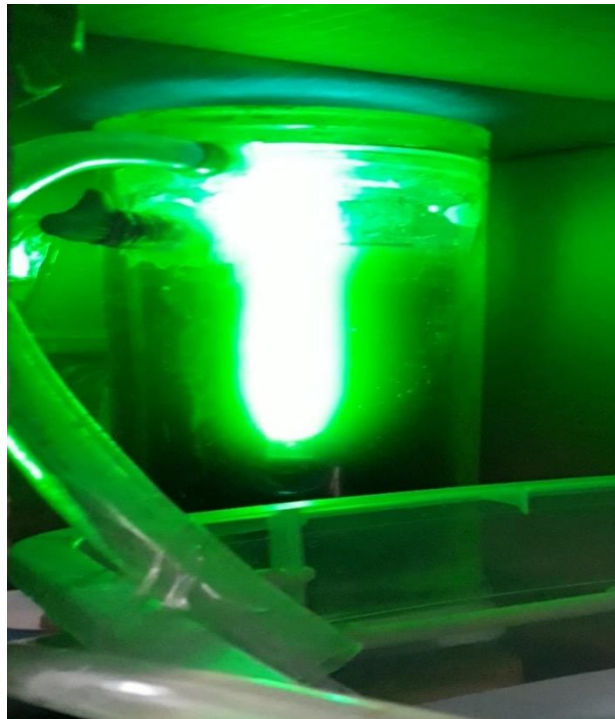
Anexo 2 Medición de la temperatura de la ferrita de manganeso



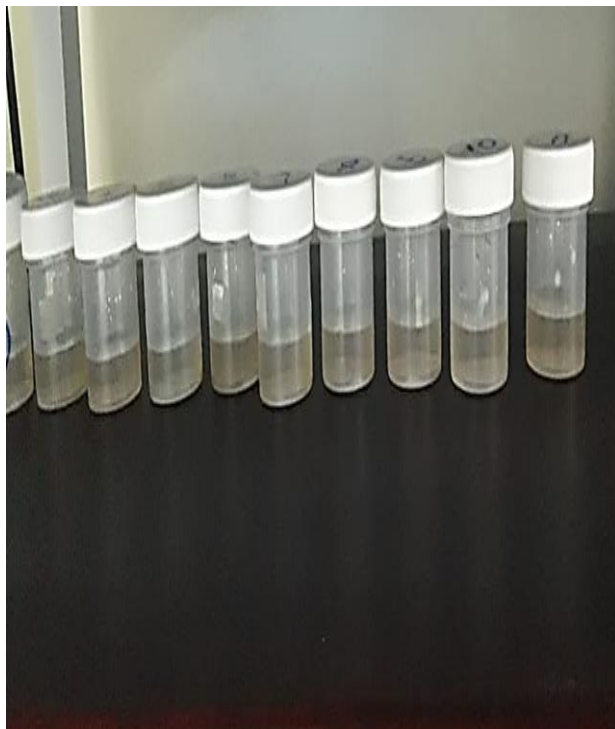
Anexo 3 Nanopartículas de manganeso ferrita



Anexo 4 Secado de la ferrita de manganeso



Anexo 5 Sistema fotocatalítico



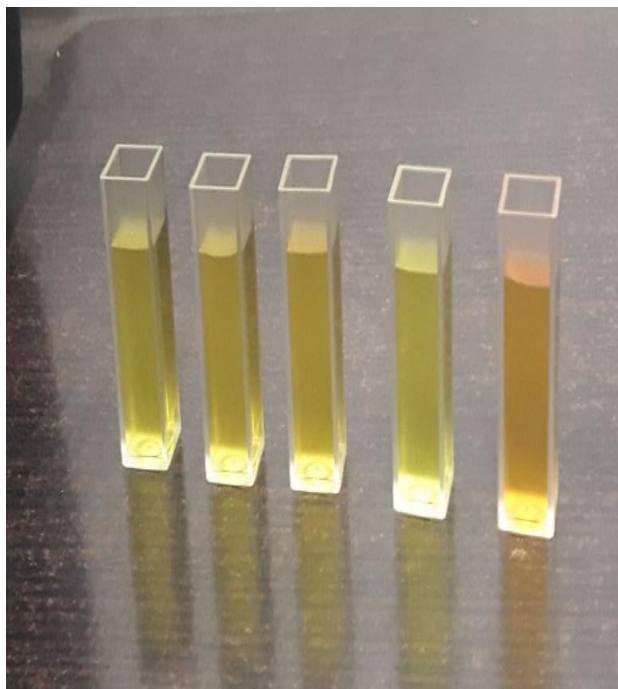
Anexo 6 Toma de muestras



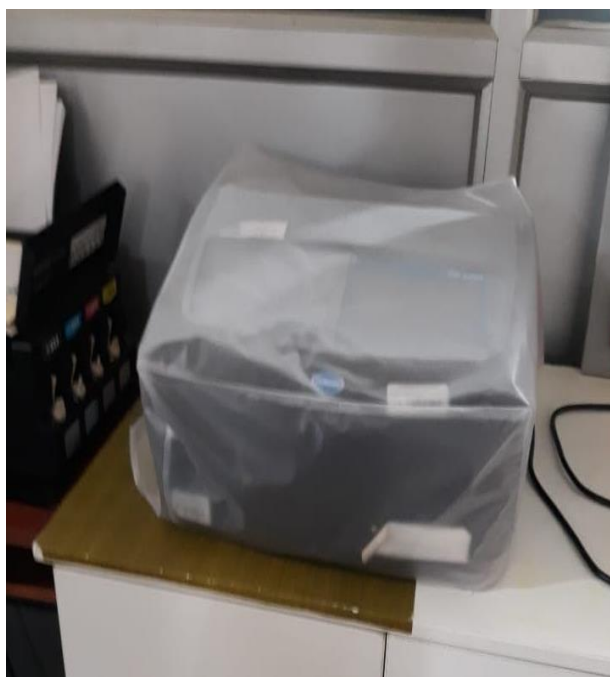
Anexo 7 Filtrado de muestras



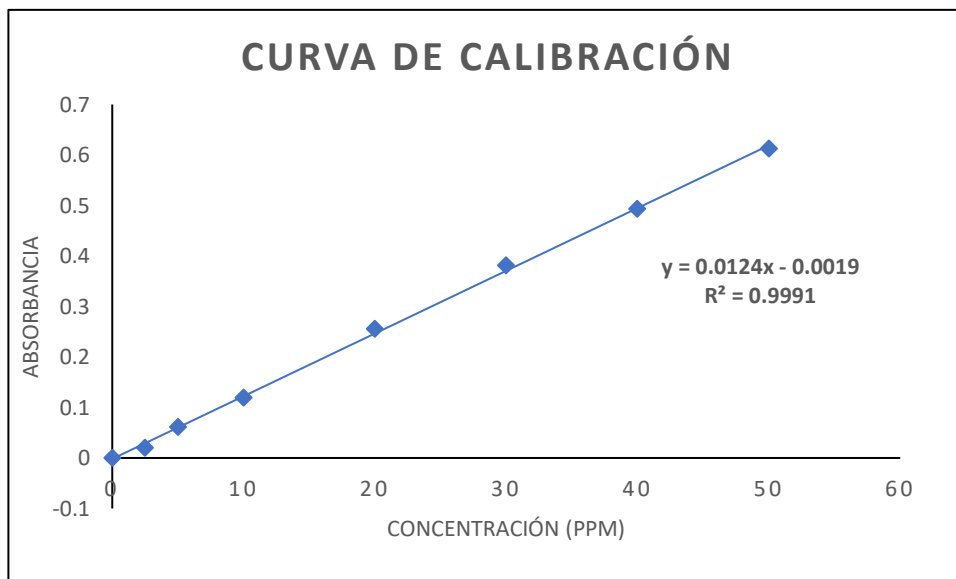
Anexo 8 Reacción picrato sódico-cianuro



Anexo 9 Celda de cuarzo para lectura



Anexo 10 Espectrofotómetro DR 6000



Anexo II Curva de calibración