



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA PARA LA REMOCIÓN DEL IÓN  
CIANURO EN AGUAS RESIDUALES MINERO-METALÚRGICAS

ELIZALDE MERINO JAHAIRA SCARLETTE  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2020



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Oxidación fotocatalítica para la remoción del ión cianuro en aguas  
residuales minero-metalúrgicas

ELIZALDE MERINO JAHAIRA SCARLETTE  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2020



# UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN  
TRABAJO EXPERIMENTAL

Oxidación fotocatalítica para la remoción del ión cianuro en aguas residuales minero-metalúrgicas

ELIZALDE MERINO JAHAIRA SCARLETTE  
INGENIERA QUÍMICA

ROMERO BONILLA HUGO ITALO

MACHALA, 18 DE DICIEMBRE DE 2020

MACHALA  
2020

# fotoxidación de cianuro

---

## INFORME DE ORIGINALIDAD

---

10%

INDICE DE SIMILITUD

9%

FUENTES DE  
INTERNET

1%

PUBLICACIONES

6%

TRABAJOS DEL  
ESTUDIANTE

---

ENCONTRAR COINCIDENCIAS CON TODAS LAS FUENTES (SOLO SE IMPRIMIRÁ LA FUENTE SELECCIONADA)

---

2%

★ Submitted to CONACYT

Trabajo del estudiante

---

---

Excluir citas

Apagado

Excluir coincidencias

< 1 words

Excluir bibliografía

Apagado

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

La que suscribe, ELIZALDE MERINO JAHAIRA SCARLETTE, en calidad de autora del siguiente trabajo escrito titulado Oxidación fotocatalítica para la remoción del ión cianuro en aguas residuales minero-metalúrgicas, otorga 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 tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

La autora declara 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.

La autora como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asume 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, 18 de diciembre de 2020



ELIZALDE MERINO JAHAIRA SCARLETTE  
0704629997

## **DEDICATORIA**

A mi hija Valentina Cataleya por ser mi pilar fundamental y mi fortaleza para cumplir cada una de mis metas.

A mi madre María Merino por el apoyo incondicional, su gran esfuerzo y por confiar en mí en todo el transcurso universitario.

A mi hermana Jennifer Pizarro y mi sobrino Jasson Enriquez que fueron parte de mi motivación a seguir con mis sueños y seguir cumpliendo con mis objetivos.

A mi compañero de vida Bismark Pineda, por su lealtad, su paciencia y su gran apoyo diario para no rendirme y cumplir con mis objetivos.

**Jahaira Scarlette Elizalde Merino**

## **AGRADECIMIENTO**

En primer lugar, agradecer a la abuela paterna de mi hija Patricia Delhy que sin su apoyo y su gran ayuda no hubiese culminado mis estudios universitarios ya que siempre estuvo viendo y cuidando a mi hija.

A mis padres María Merino y Walter Elizalde por su apoyo incondicional y alentándome en cada una de mis decisiones, a aquellos docentes de la Universidad Técnica de Machala de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud que lograron compartir sus conocimientos para formar los profesionales que somos hoy en día.

A todas las personas que me han apoyado en toda mi carrera universitaria.

**Jahaira Scarlette Elizalde Merino**

## RESUMEN

En la última década la contaminación en el Ecuador ha incrementado debido a la gran cantidad de reactivos que se utilizan en las industrias mineras, uno de los compuestos más utilizados en los procesos metalúrgicos (flotación y lixiviación) es el cianuro, para mitigar la contaminación se procedió a estudiar una de las tecnologías avanzadas de oxidación como es la fotocatalisis. En los últimos años la fotocatalisis ha sido eficiente por el uso de catalizadores son beneficiosos para algunos productos, no son tóxicos ni perjudiciales para el medio ambiente.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de la concentración de cianuro que se encuentra presenta en una corriente residual minero-metalúrgico del área de recirculación (lixiviación y flotación) teniendo una concentración inicial de 300ppm, la muestra es sometida a un proceso de fotooxidación con luz ultravioleta (UV), el catalizador empleado fue dióxido de titanio tomando un peso de 0.5 g/L y como agente oxidante se utilizó peróxido de hidrógeno tomando 111 $\mu$ l, se mantuvo un pH de 11 para no causar compuestos más tóxico que el cianuro. Para realizar el respectivo análisis para la cuantificación de cianuro, se tomó 10 mL de del reactor cada 15 minutos.

El proceso de fotocatalisis fue llevado a cabo en un foto-reactor anular de tubos concéntricos elaborado con material acrílico a escala de laboratorio. Se utilizó el equipo potenciosato/galvanostato con un electrodo de trabajo de teflón dopado con una punta de carbón vítreo. Para llevar a cabo la lectura de la muestra en el equipo, se realizó un pretratamiento al agua residual minero-metalúrgico mediante destilación, tomando 250 mL de muestra y llevándola a un calentamiento de 75°C durante 20 minutos, recogiendo un destilado de 100mL añadiéndole una solución de NaOH 1N con el fin de mantener su pH alcalino de 11. El proceso se realizó durante una hora debido a que se debía tomar 1000 mL. El pretratamiento se lo realiza debido a que se pueden encontrar interferencias en el agua y no se logre detectar y cuantificar cianuro.

La técnica electroanalítica para la detección y cuantificación de cianuro fue la Espectroscopia de Impedancia (EIS) utilizando la gráfica de Bode, para llevar a cabo este análisis se utilizó una solución soporte de ácido bórico 0,2 M + hidróxido de potasio 0,17M, la solución estándar y los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Para la construcción de la curva de calibración se utilizaron diferentes concentraciones de cianuro empezando de 300, 200, 100, 50, 30, 10 ppm, obteniendo una linealidad del



método de  $R^2$  de 0,996 y una pendiente de -0.1224, según los parámetros establecidos se demuestra que existe una confiabilidad en el método para realizar el análisis.

En el proceso de oxidación avanzada (fotocatálisis) se logró disminuir la concentración de cianuro con el uso del dióxido de titanio, la aplicación de luz ultravioleta artificial y el peróxido de hidrogeno, el contaminante tuvo una concentración inicial de 300 ppm logrando decrecer su concentración hasta 83.10 ppm, mediante los cálculos respectivos se redujo su porcentaje a 72.3% en el lapso de tiempo de 2 horas.

**Palabras claves:** Fotocatálisis, Espectroscopia de Impedancia, cianuro, Dióxido de titanio, peróxido de hidrogeno

## ABSTRACT

In the last decade contamination in Ecuador has increased due to the large number of reagents used in mining industries, one of the compounds most used in metallurgical processes is cyanide, to mitigate desecration one of the advanced oxidation technologies such as photocatalysis was studied. In recent years photoanalysis has been efficient through the use of catalysts that are not toxic or environmentally harmful.

The behaviour of the cyanide concentration present in a residual mineral-metallurgical current of the recirculation area (leaching and flotation) was studied at an initial concentration of 300ppm, the sample is subjected to an ultraviolet light (UV) photooxidation process, the catalyst used was titanium dioxide taking a weight of 0.5 g/L. And as an oxidising agent hydrogen peroxide was used by taking 111  $\mu\text{l}$ , A pH of 11 was maintained so as not to cause compounds more toxic than cyanide. To perform the respective cyanide quantification analysis, it took 10 mL of the reactor every 15 minutes.

The photocatalysis process was carried out in an annular photo-reactor of concentric tubes made from acrylic material on a laboratory scale. Potentiostat/galvanostat equipment was used with a teflon work electrode doped with a glass coal tip. For the reading of the sample in the equipment, a pre-treatment of the mineral-metallurgical sewage was carried out by distillation, taking 250 mL of sample and leading to a heating of 75°C for 20 minutes, collecting a 100 mL distillate by adding a NaOH 1N solution to maintain its alkaline pH of 11. The process was done for one hour because 1000 mL should be taken. Pre-treatment is done because water interference can be found and cyanide is not detected and quantified.

The electroanalytic technique for the detection and quantification of cyanide was Impedance Spectroscopy (EIS) using the Bode graph, a 0.2 M+ potassium hydroxide support solution was used for this analysis, the standard solution and the reagents used were of analytical grade. For the construction of the calibration curve, different cyanide concentrations were used starting from 300, 200, 100, 50, 30, 10 ppm, obtaining a linearity of the  $R^2$  method of 0,996 and a slope of -0.1224, according to the established parameters, it is shown that there is a reliability in the method for performing the analysis the analysis.

In the advanced oxidation process (photocatalysis) the concentration of cyanide with the use of titanium dioxide, the application of artificial ultraviolet light and hydrogen

peroxide was reduced by an initial concentration of 300 ppm, resulting in decreasing concentration to 83.10 ppm, respective calculations reduced its percentage to 72.3% over 2 hours period.

**Key words:** Photocatalysis, Impedance Spectroscopy, cyanide, titanium dioxide  
hydrogen peroxide

# ÍNDICE

DEDICATORIA .....	I
AGRADECIMIENTO .....	II
RESUMEN .....	III
ABSTRACT.....	V
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	X
ÍNDICE DE TABLAS .....	XI
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	XII
INTRODUCCIÓN.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
JUSTIFICACIÓN .....	3
OBJETIVOS.....	4
OBJETIVO GENERAL.....	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO .....	5
1.1    Generalidades del Cianuro .....	5
1.2    Contaminación del agua por Cianuro .....	5
1.3    Impacto negativo del Cianuro a nivel mundial .....	5
1.4    Intoxicación por cianuro en el ser humano .....	6
1.5    Límites máximos permisibles de Cianuro en el agua .....	6
1.6    Interferencias en análisis de cianuro .....	6
1.6.1    Turbidez de la solución.....	7
1.6.2    Sulfuros .....	7
1.6.3    Tiocianato .....	7
1.6.4    Nitritos .....	7
1.6.5    Carbonatos.....	7
1.6.6    Metales.....	7
1.7    Pretratamiento de muestras para la determinación de cianuro.....	8
1.8    Fotooxidación.....	8
1.8.1    Generalidades .....	8
1.8.2    Parámetros que influyen en la fotocatalisis.....	9
1.8.2.1    Temperatura y pH.....	9
1.8.2.2    Efecto del pH sobre la eliminación fotocatalítica del cianuro.....	9
1.8.2.3    Longitud de onda e intensidad de luz.....	9
1.9    Estudio cinético de fotooxidación .....	9

1.9.1	Modelo de Langnuir-Hinshelwood .....	9
1.9.2	Cinética fotocatalítica .....	10
1.10	Semiconductores .....	10
1.11	Agentes oxidantes.....	12
1.12	Foto-Reactores .....	13
1.13	Implementación del método electroanalítico para la medición de cianuro.....	13
1.13.1	Generalidades.....	13
1.13.2	Electroquímica.....	13
1.13.3	Descripción del equipo electroanalítico.....	13
1.14	Técnica electroanalítica para la medición de cianuro .....	14
<b>CAPÍTULO II: METODOLOGÍA .....</b>		<b>16</b>
2.1	Tipo de Investigación .....	16
2.2	Ubicación de la toma de muestra.....	16
2.3	Localización de las muestras.....	16
2.4	Área de investigación .....	17
2.5	Materiales, Reactivos y Equipos .....	17
2.5.1	Materiales .....	17
2.5.2	Reactivos .....	18
2.5.3	Equipos .....	18
2.6	Toma de muestra para análisis de cianuro.....	18
2.6.1	Pretratamiento de la muestra .....	18
2.7	Metodología para análisis de cianuro libre por Espectroscopía de Impedancia (EIS) .....	19
2.7.1	Descripción del equipo.....	19
2.7.2	Soluciones usadas en el método de EIS .....	19
2.8	Estudio de fotooxidación del cianuro .....	20
2.8.1	Parámetros de estudio .....	20
2.9	Preparación del catalizador .....	20
2.10	Concentración del peróxido de hidrógeno.....	20
2.11	Foto- Reactores .....	20
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>22</b>
3.1	Preparación del equipo para la determinación de cianuro .....	22
3.2	Análisis para cuantificar cianuro mediante Espectroscopia de Impedancia .....	23
	Linealidad del método.....	23
3.3	Proceso fotocatalítico.....	25
<b>CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>		<b>28</b>
4.1	Conclusiones .....	28
4.2	Recomendaciones.....	29
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>30</b>

ANEXOS.....33

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Bandas electrónicas .....	11
<b>Figura 2</b> Disposición de dos electrodos para la medición de cianuro. ....	15
<b>Figura 3</b> Circuito equivalente simplificado para un sistema de dos electrodos .....	15
<b>Figura 4</b> Curva de impedancia vs frecuencia .....	15
<b>Figura 5</b> Cantón Portovelo sitio El Pache .....	16
<b>Figura 6</b> Planta de beneficio VIVANCO .....	17
<b>Figura 7</b> Voltametría cíclica en ferricuanuro de potasio .....	22
<b>Figura 8</b> Curva de calibrado y ecuación de la recta para cuantificación de cianuro .....	24
<b>Figura 9</b> Efecto de la cuantificación simultánea de los analitos por EIS mediante la gráfica de Bodes....	24
<b>Figura 10</b> Concentración de cianuro en el tiempo .....	25
<b>Figura 11</b> Cuantificación de cianuro muestra real .....	26

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Límites permisibles en el Agua.....	6
<b>Tabla 2</b> Tecnología avanzada de oxidación.....	9
<b>Tabla 3</b> Beneficios del Dióxido de titanio.....	12
<b>Tabla 4</b> Parámetros de estudio.....	20
<b>Tabla 5</b> Las resistencias obtenidas en la técnica EIS .....	23
<b>Tabla 6</b> Linealidad del método para cuantificación de cianuro .....	23
<b>Tabla 7</b> Variación de la concentración de cianuro con el tiempo .....	25
<b>Tabla 8</b> Pruebas experimentales del proceso fotocatalítico .....	26



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1</b> Materiales empleados en la parte experimental.....	33
<b>Ilustración 2</b> Foto-reactor.....	33
<b>Ilustración 3</b> Equipo de destilación .....	34
<b>Ilustración 4</b> Proceso fotocatalítico .....	34
<b>Ilustración 5</b> Electrodo de carbón vítreo.....	35
<b>Ilustración 6</b> potencióstato/galvanostato.....	36

# INTRODUCCIÓN

La contaminación de recursos hídricos, según la Organización Mundial de la Salud<sup>1</sup>, se define como cualquier alteración física, química o biológica que dé como resultado una disminución de la calidad del agua provocando efectos diversos en los organismos vivos e impidiendo su posterior uso<sup>2</sup>. Este tipo de contaminación en el Ecuador ha incrementado, debido a las diferentes actividades industriales que son parte de la matriz productiva del país; una de ellas la explotación minera.

De acuerdo a datos del Ministerio de Recursos Naturales y no Renovables<sup>3</sup>; El Oro lidera la lista de las provincias con más explotación minera, debido a que en ella los cantones Zaruma y Portovelo, conocidos a nivel nacional por sus yacimientos mineros, plantas de beneficio y laboratorios metalúrgicos<sup>4</sup>.

La extracción de los metales oro y plata se realiza mediante plantas de beneficio empleando procesos como flotación, amalgación y lixiviación, en los cuales es importante el uso de compuestos como ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y cianuro (CN) los residuos de la actividad contienen en su composición metales pesados los mismos que son vertidos al río Amarillo uniéndose al río Calera ubicados en sitio El Pache contaminándolos fuertemente por el agua residual minera<sup>2</sup>.

Uno de los compuestos altamente contaminantes es el CN<sup>-</sup>, que está formado por carbono y nitrógeno, es sensible a bajas concentraciones y tiende a reaccionar con metales pesados con mayor facilidad. El Resource Conservation and Recovery Act<sup>5</sup>, menciona también que el CN<sup>-</sup>, es la sustancia más vertida al ambiente causando un fuerte impacto a los ecosistemas y efectos diversos en la salud de los seres vivos. Según la Normativa Ambiental Ecuatoriana el límite permisible de CN<sup>-</sup>, en aguas residuales es de 1 mg/L<sup>6</sup>, las aguas residuales mineras vertidas a los efluentes de agua posiblemente superen este límite.

Para reducir el impacto ambiental y los riesgos en la salud es necesario realizar tratamientos en estos efluentes, por lo tanto, se propone emplear el proceso o técnica de fotocátalisis, el cual se encarga de la aceleración fotoreactiva mediante dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) disminuyendo el CN<sup>-</sup> en un 90% y reduciendo su pH hasta 10.47. El TiO<sub>2</sub> representa una alternativa viable por su bajo costo, baja toxicidad y una mayor eficiencia para la disminución de la contaminación producida por las aguas residuales minero-metalúrgicas<sup>7</sup>.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La explotación minera es una de las actividades de mayor rentabilidad para ciertos países como son México, China, Chile, Perú, Ecuador, entre otros. En el Ecuador la provincia que más se destaca por esta actividad es El Oro, lo que conlleva a que se la realice de forma indiscriminada, causando graves perjuicios al ecosistema local debido a la elevada cantidad de aguas residuales, puesto que contienen grandes concentraciones de cianuro originado por los procesos metalúrgicos, este compuesto es altamente letal aún en dosis bajas, causando graves enfermedades, aunque se esté expuesto a un tiempo mínimo. Estos efluentes son vertidos directamente a las fuentes hídricas aledañas, como es el caso del río amarillo y Calera, sector El Pache en el cantón Portovelo.

De acuerdo al Centro de Investigaciones Biotecnológicas del Ecuador<sup>8</sup> el cianuro es uno de los compuestos más utilizados en las piscinas de lixiviación para la extracción de metales, los desechos son conocidos como relaves y los cuales están cargados de metales pesados y altas concentraciones de  $CN^-$ , los desechos resultantes son vertidos a los ríos causando una grave contaminación ambiental, para ello es necesario proponer métodos alternativos que protejan el ecosistema y disminuyan la concentración de cianuro en fuentes hídricas para preservar mayor tiempo los recursos naturales, por lo tanto el empleo de la oxidación foto-catalítica con el catalizador  $TiO_2$  presenta ventajas sobre los procesos químicos y biológicos en la descontaminación de aguas residuales minero-metalúrgicas eliminando totalmente sustancias tóxicas.

## JUSTIFICACIÓN

La fotocatalisis heterogénea se presenta como una tecnología simple económica, eficaz e innovadora para el tratamiento de aguas contaminadas efluentes de industrias mineras, este método es uno de los procesos más interesantes para el campo científico y académico debido a que no es selectiva, es decir puede utilizarse con diversos metales y puede tratar mezclas complejas de contaminantes, es de fácil uso y su inversión es mínima en comparación con otros métodos. Para realizar el proceso de remoción de CN se emplea el  $TiO_2$  que es un compuesto muy utilizado para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, por lo que se encuentra abundante en el mercado y con menor costo; además su toxicidad es baja<sup>7</sup>.

Mediante la aplicación y desarrollo del proceso de la fotocatalisis; podemos reducir el impacto negativo de la biodiversidad; la contaminación de aire agua y suelo y el desgaste de los sistemas naturales y productivos; y en su lugar promover la recuperación y conservación de los sistemas naturales y productivos.

Por tal tanto, se pretende implementar la fotocatalisis con el catalizador dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) para la remoción de CN en este tipo de aguas residuales, y de esta manera se pretende brindar un tratamiento de aguas residuales en las plantas de beneficio y así disminuir la contaminación de su entorno.

# **OBJETIVOS**

## **OBJETIVO GENERAL**

- Disminuir la contaminación por cianuro libre en efluentes mineros mediante el proceso de oxidación foto-catalítica empleando el catalizador dióxido de titanio.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer un método electroquímico para la cuantificación de cianuro en aguas residuales minero-metalúrgicas.
- Aplicar un proceso de oxidación avanzada para la remoción de cianuro libre en aguas residuales minero-metalúrgicas con el uso del catalizador dióxido de titanio.
- Conocer el porcentaje total de reducción en el proceso fotocatalítico mediante las fórmulas de Langmuir-Hinshelwood.

# CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

## 1.1 Generalidades del Cianuro

El cianuro está conformado por carbono e hidrógeno este elemento abarca una gran cantidad de compuestos químicos, alcanzando diferentes tipos de cianuro dependiendo al componente con el que se esté uniendo<sup>9</sup>.

El cianuro (CN) se lo encuentra de forma natural como componente orgánico en algunas plantas o semillas de frutas y también es producido por ciertas bacterias, hongos y algas. El CN es un compuesto químico altamente tóxico, tiene diferentes estados para actuar rápidamente. Este compuesto se puede presentar en un gas incoloro como es el cianuro de hidrogeno (HCN), o el cloruro de cianógeno (CICN), según González<sup>9</sup> el HCN se forma por la mezcla del gas natural con amoníaco, también se lo puede encontrar en forma de cristales como es el cianuro de sodio (NaCN) este compuesto se mezcla con el agua y se lo utiliza mucho en los procesos de lixiviación para la extracción de Oro, o el cianuro de potasio (KCN). El cianuro es incoloro y de olor característico “almendras amargas” aunque siempre emana olor por lo que las personas no logran diferenciarlo<sup>10</sup>.

## 1.2 Contaminación del agua por Cianuro

Los procesos industriales son los causantes de la presencia de cianuro en el agua y suelo. El cianuro en el agua se debe gracias al vertido de las minas o a su vez plantas de tratamiento que depositan sus aguas residuales en los ríos o también industrias de sustancias

Muchos de los cianuros en el suelo o el agua provienen de procesos industriales. Las fuentes principales de cianuro en el agua son las descargas de algunos procesos de minado de minerales, industrias de materiales orgánicos<sup>11</sup>.

## 1.3 Impacto negativo del Cianuro a nivel mundial

La industria química se caracteriza por utilizar el cianuro. Para la producción de nylon, químicos orgánicos, y los plásticos acrílicos, ocupa el 80% de producción de la tonelada total de cianuro que se refiere a las de un millón de toneladas de cianuro. El 20 % restante de la producción total es predestinada para la actividad minera como lixiviación, extracción de metales como oro y plata, galvanoplastia, endurecimiento de acero, también es actividades como antiaglutinante para disolver hielo, además para la práctica hortícola para intervenir con las plagas que han sido resistentes a otros pesticidas<sup>12</sup>.

## 1.4 Intoxicación por cianuro en el ser humano

Este compuesto puede ser tóxico según el estado en que se encuentre, en el caso del cianuro de hidrógeno provoca daño al órgano más importante del ser humano (cerebro), corazón, provocando un estado de coma hasta en algunos casos la muerte si se está a niveles altos de exposición de cianuro. Este compuesto a una concentración de 0.05 mg por decilitro de sangre provoca una intoxicación, y en otros casos a una concentración de 0.03 mg/Dl considerando estos casos ineludibles.

Para estabilizar la salud de una persona que ha ingerido porciones de cianuro es necesario que reciba tratamiento médico inmediatamente. La falta de aliento, falta de respiración, convulsiones, y pérdida de conocimiento son síntomas de intoxicación con el cianuro. De acuerdo con el porcentaje de cianuro ingerido se presentarán los síntomas ya antes mencionados. En el caso del cianuro en la piel es más lenta. El cianuro de hidrógeno provoca llagas e irritación en la piel<sup>11</sup>.

## 1.5 Límites máximos permisibles de Cianuro en el agua

El límite permisible en el agua es según el tipo de agua a utilizar, para el agua potable mg/L se necesita la mínima cantidad de cianuro 0,07 mg/L ya que este es un compuesto tóxico y puede causar efectos peligrosos en la persona que la consume, para el cauce de agua o lecho de un río su límite es 0,1 mg/L y en alcantarillado es mayor su concentración 1,0 ya que éste no estará en contacto y no puede volver a ser utilizada.

**Tabla 1** Límites permisibles en el Agua

<b>Límite máximo permisible</b>				
<b>Cianuro Total (CN<sup>-</sup>)</b>	<b>Unidad</b>	<b>Alcantarillado</b>	<b>Cauce de agua</b>	<b>Agua potable</b>
	<i>mg/L</i>	1,0	0,1	0,07

**Fuente:** INEN<sup>6</sup>

## 1.6 Interferencias en análisis de cianuro

Al presentarse interferencias al momento de realizar un análisis para determinar cianuro puede causar efectos positivos como negativos y así evitando su lectura, siempre y cuando se detalle la técnica a utilizar.

Las principales interferencias negativas al momento de realizar un análisis de cianuro son:

### **1.6.1 Turbidez de la solución**

Esta interferencia puede afectar para el análisis colorimétrico y por ello es recomendable la destilación.

### **1.6.2 Sulfuros**

Los sulfuros son los interferentes más comunes en los efluentes mineros con un pH elevado y con un deficiente contenido de oxígeno para eliminar estos interferentes es recomendable la destilación junto con el ácido cianhídrico (HCN), realizar una coloración y alterar el resultado.

Para determinar si existe presencia de sulfuro, se realiza colocando una gota de la muestra en papel de acetato de plomo siendo éste humedecido con buffer, pH4. Si el papel torna a oscuro existe presencia de sulfuros.

### **1.6.3 Tiocianato**

El compuesto tiocianato puede transformarse en cianuro bajo condiciones ácidas de la destilación y aumentar la cantidad original del cianuro. El mecanismo que causa esta transformación todavía no está del todo claro por ellos no se puede controlar ni deducir la cantidad de compuesto que se descompone, para evitar su interferencia se utiliza magnesio.

### **1.6.4 Nitritos**

Estos compuestos pueden generar HCN con los compuestos orgánicos presentes en la muestra, para evitar dicha interferencia se adiciona ácido sulfámico antes de realizar la destilación.

### **1.6.5 Carbonatos**

Si en una solución existe una gran concentración de carbonato puede provocar la formación de gas durante la destilación. El dióxido de carbono al formarse tiende a reducir la concentración del hidróxido de sodio en la solución causando una dificultad en la absorción del cianuro destilado, para comprobar la presencia de carbonatos se realiza un análisis de alcalinidad.

### **1.6.6 Metales**

La presencia de metales (Fe, Co y Hg) en una muestra puede disminuir la concentración de cianuro presente ya que se forman complejos muy estables que no logran ser detectados en las técnicas de análisis utilizados comúnmente.



## **1.7 Pretratamiento de muestras para la determinación de cianuro**

El pretratamiento dependerá de las interferencias encontradas en la solución, los sulfuros y agentes oxidantes se eliminan por métodos especiales y la mayoría de las interferencias son eliminadas mediante destilación, si la muestra contiene sólidos es recomendable eliminarlos por decantación ya que pueden reaccionar con el cianuro; preferible no filtrar la muestra debido a que el cianuro puede eliminarse en el filtro. El cianuro es un compuesto inestable por lo que se recomienda realizar su respectivo análisis en las próximas 24 horas recogida la muestra, caso contrario llevar su pH 12-12.5 con NaOH y guardar herméticamente sin exposición al sol y su temperatura a 4°C<sup>4</sup>.

## **1.8 Fotooxidación**

### **1.8.1 Generalidades**

En los últimos años se ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para la purificación de aguas debido a su alta contaminación, existen algunas opciones para tratar el agua contaminada pero no son del todo efectivos, por ello una buena alternativa son las técnicas avanzadas de oxidación<sup>13</sup>.

Las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs) son procesos fisicoquímicos conocidos por crear cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, los PAOs o TAOs son procesos que involucran la creación y uso de especies transitorias poderosas, como es el radical hidroxilo (HO<sup>+</sup>). Este radical es generado por medios fotoquímicos con la ayuda de luz solar o luz sintética (UV) y posee gran efectividad para oxidar la materia orgánica<sup>14</sup>. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiolisis y otras técnicas avanzadas solicitan reductores químicos ya que permiten ejecutar transformaciones en los contaminantes dañinos y poco susceptibles a la oxidación, como son los iones metálicos o compuestos halogenados<sup>15</sup>.

La luz causa oxidación en presencia de radicales libres, para que dicho proceso se realice es necesario de agentes oxidantes como son el peróxido de hidrogeno, ozono, etc. En el proceso de fotocatalisis el peróxido de hidrogeno en combinación con la luz ultravioleta es muy eficiente ya que el agua conlleva a un alto grado de pureza.

En la tabla 2 nos indica los procesos que se pueden realizar en las tecnologías avanzadas como son los procesos no fotoquímicos y los procesos fotoquímicos, se puede observar que en el proceso fotoquímico se emplea luz UV y el agente oxidante como es el peróxido de hidrógeno, es decir el proceso fotoquímico es empleado en la fotocatalisis.

**Tabla 2** Tecnología avanzada de oxidación

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Radiólisis	Fotólisis en agua con presencia de luz ultravioleta
Oxidación electroquímica	UV/ Peróxido de hidrógeno

**Fuente:** Elaboración propia

### **1.8.2 Parámetros que influyen en la fotocatalisis**

Se conoce varios parámetros que influyen en la fotocatalisis siendo cualitativas y cuantitativas, a continuación, se describirán las más importantes.

#### **1.8.2.1 Temperatura y pH**

La Temperatura puede variar y aun así no causa efectos en la velocidad de reacción en la fotocatalisis. El pH en las soluciones acuosas si puede afectar en el tamaño de las partículas y en la carga superficial del TiO<sub>2</sub> debido a que éste tiene carácter anfotérico. El pH adecuado para el catalizador debe ser neutro, pH=7<sup>16</sup>.

#### **1.8.2.2 Efecto del pH sobre la eliminación fotocatalítica del cianuro**

El pH es el parámetro más importante para la remoción del ión CN debido a que de éste depende la eficiencia su disminución. Según M. Shirzad Siboni<sup>17</sup> para un 80% de remoción es importante bajar su pH a 3 y para obtener un resultado del 20% su pH debe ser incrementado a 11.

Es importante tener en cuenta que dada la producción del cianato (CNO) de la oxidación de CN el cual es un proceso termodinámico de la vía fotocatalítica con TiO<sub>2</sub>, debe evitarse la formación de ácido ciánico (HCNO) manteniendo la solución por encima de pH neutral ya que se forma el HCNO a pH < 5.

#### **1.8.2.3 Longitud de onda e intensidad de luz**

La partícula del TiO<sub>2</sub> es más corta cuando las penetraciones de los fotones se adhieren ya que estos son adsorbidos por moléculas del catalizador, es decir la energía adsorbida es mayor siempre y cuando la longitud de onda empleada sea menor<sup>18</sup>.

### **1.9 Estudio cinético de fotooxidación**

#### **1.9.1 Modelo de Langmuir-Hinshelwood**

Este modelo es aplicado en fenómenos de adsorción, y para ello hay que tomar en cuenta la existencia de distribución uniforme de energía que se da en la superficie del catalizador. El modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood supone una adsorción máxima realizando una mono capa, es decir que se ha alcanzado una gran saturación de

moléculas de soluto sobre la superficie del catalizador, dando como resultado la constante de la adsorción de energía. Se la expresa en la siguiente ecuación<sup>19</sup>.

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = \frac{K_L C}{K_L C + 1} \quad (1)$$

**Donde:**

$\theta$ = Concentración del soluto adherido a la superficie del catalizador

$q_{max}$ = Concentración máxima del soluto que puede ser adsorbido al catalizador

$K_L$ = Constante de Langmuir

$C$ = Concentración de la solución del adsorbato

Derivando la ecuación anterior tenemos:

$$q = q_{max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (2)$$

### 1.9.2 Cinética fotocatalítica

Este modelo matemático permite detallar la cinética del proceso fotocatalítico como es en la siguiente ecuación<sup>19</sup>.

$$r = r_{max} \left( \frac{K_{L-H} * C}{1 + K_{L-H} * C} \right) \quad (3)$$

**Donde:**

$r$ = La velocidad de reacción

$r_{max}$ = Velocidad de reacción máxima de la fotocatalisis

$K_{L-H}$ = constante de adsorción del adsorbato en la parte superior del catalizador

$C$ = Concentración del adsorbato

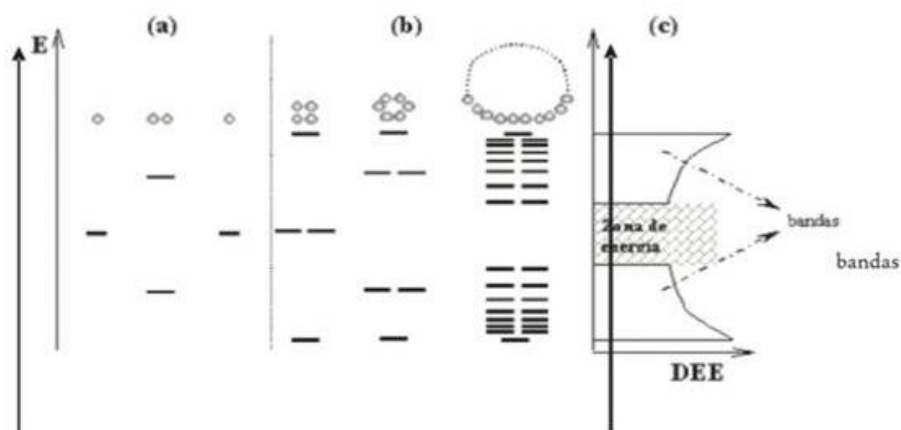
### 1.10 Semiconductores

Los semiconductores son compuestos sólidos utilizados en el proceso de fotocatalisis ya que los átomos componen una red tridimensional infinita. Los orbitales atómicos van más allá expandiéndose por una red causando una configuración de estados deslocalizados que se encuentran muy próximos entre sí formando unas bandas eléctricas. Entre estas bandas existen intervalos conocidos como bandas prohibidas o gap. Las bandas que permiten el gap son la banda de valencia (BV), estas son de menor energía y las de mayor energía son conocidas como bandas de conducción (BC). Ambas bandas permiten el solapamiento atómico de los electrones.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red creando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. Las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

En la figura 1 se pueden observar las bandas electrónicas que resultan de los enlaces entre átomos idénticos. En la sección a) se muestran los orbitales moleculares resultantes del solapamiento de más de un átomo con un solo orbital atómico. b) cadenas moleculares de 4, 6 y n átomos. c) son los estados energéticos con su densidad para una sola cadena ilimitada de átomos.

**Figura 1** Bandas electrónicas



**Fuente:** Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: semiconductores con actividad fotocatalítica<sup>20</sup>.

- **Dióxido de titanio**

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es considerado un compuesto inorgánico de color blanco es de baja inflamabilidad, poco soluble y está clasificada como un compuesto no peligroso según la (ONU) Sistema Globalmente Armonizado de las Naciones Unidas de

Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (GHS). Este compuesto se produce naturalmente en diferentes tipos de roca y arenas minerales (brookita, anatasa y rutilo)<sup>21</sup>.

La brookita es de forma ortorrómbica cristalizada con dureza 5,5-6 en escala de Mohs, la anatasa es de estructura tetragonal y el mineral rutilo de estructura octaédrica. Los minerales anatasa y rutilo son producidos a gran cantidad para su uso industrial ya que se los utiliza como catalizadores o pigmentos para superficies<sup>22</sup>.

El dióxido de titanio ha sido utilizado por muchos años debido a su baja toxicidad, este compuesto tiene varias aplicaciones desde el uso industrial y de consumo como es la pintura, plástico, tintas de impresión, productos farmacéuticos, cosméticos, tratamiento de aguas, colorantes alimentarios, etc.

**Tabla 3** Beneficios del Dióxido de titanio

<b>BENEFICIOS MEDIOAMBIENTALES</b>	<b>BENEFICIOS DERMÍCOS</b>
El dióxido de titanio es utilizado en pinturas haciendo su color blanco, cuando se utiliza la pintura de color blanco en el exterior de un edificio este hace que reduzca la necesidad de utilizar aire acondicionado ya que se genera un ahorro de energía.	El dióxido de titanio se lo utiliza en los protectores solares haciendo que el compuesto absorba los rayos UV así protegiendo nuestra piel.

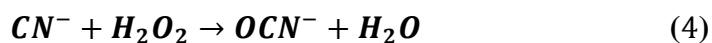
**Fuente:** Elaboración propia

### 1.11 Agentes oxidantes

Los agentes oxidantes conocidos por causar interferencias en la lectura del análisis de cianuro son ( $Cl^-$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ), la técnica para detectar la presencia de oxidantes con indicador de yoduro de potasio-almidón humedecido con una solución tampón de acetato, pH4; si el papel cambia a color azul existe presencia de agentes oxidantes, para la eliminación de estos se utiliza el ácido ascórbico como agente reductor o arsenito de sodio<sup>23</sup>.

- **Peróxido de Hidrogeno ( $H_2O_2$ )**

El peróxido de hidrógeno es una solución importante para el proceso fotocatalítico ya que puede oxidar el cianuro en cianato en presencia de algún metal de transición<sup>2</sup>.



### **1.12 Foto-Reactores**

Para una mejor fotocatalisis se debe tener en cuenta ciertos factores como es el tipo de material ya que se necesita tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia en el momento de degradación. Los materiales más recomendados para la fabricación de un buen foto-reactor son los fluoropolímeros, el material acrílico y varios tipos de vidrio siempre y cuando sea con un bajo contenido de hierro ya que este compuesto absorbe UV. El cuarzo es uno de los materiales más efectivos para un reactor, pero por su alto costo no es muy accesible<sup>20</sup>.

### **1.13 Implementación del método electroanalítico para la medición de cianuro**

#### **1.13.1 Generalidades**

#### **1.13.2 Electroquímica**

La electroquímica analítica es el estudio de los procesos de reacción que suceden en una interfase de un electrodo y un electrolito. El electrodo es el extremo de un conductor eléctrico que está en contacto con un medio y permite recibir o transmitir una corriente eléctrica. El electrolito es conocido como la sustancia sometida al electrolisis (proceso conocido como la descomposición de iones provocado por los iones).

Para implementar el método electroanalítico es necesario utilizar equipos específicos como es el Potenciostato/Galvanostato equipado con una serie de electrodos que en su conjunto realiza la medición de los analitos de interés.

#### **1.13.3 Descripción del equipo electroanalítico**

- **Potenciostato/Galvanostato**

Es un equipo electroquímico compuesto por múltiples métodos que pueden ser diseñados de forma rápida y sencilla. Trabaja con el software Squidstat User Interface. La memoria integrada es de 16 GB, sus puntos de ajuste son de voltaje/corriente y las velocidades de muestreo son ajustables en tiempo real. Su funcionamiento está compuesto por diferentes componentes como son: Potenciostato/Galvanostato/ZRA/FRA (Frequency response analyzer). El equipo tiene hasta para 5 electrodos y una

resolución de 16 bits. Su velocidad máxima de muestreo es de 100.000 muestras por segundo.

- **Celda de trabajo**

Se utilizó una celda compuesta por un material de vidrio pyrex, la cual fue llevada con una solución de ácido nítrico 0,2 mol/L y posteriormente enjuagada con abundante agua desionizada para su previo uso.

- **Electrodo de referencia**

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata inmerso en una solución saturada de cloruro de potasio (KCl) a 3mol/L.

- **Electrodo Auxiliar**

Este electrodo está compuesto por un alambre de platino, conocido también como contraelectrodo.

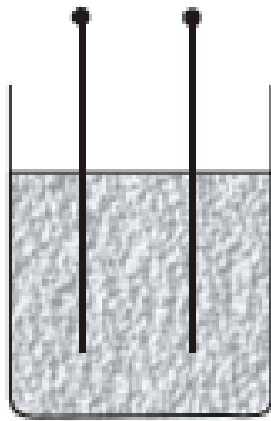
#### **1.14 Técnica electroanalítica para la medición de cianuro**

- **Espectroscopia de Impedancia (EIS)**

Este método está constituido por una corriente alterna aplicada a un electrodo de trabajo y registra una respuesta de corriente ( $I$ ), la corriente se determina a diferentes frecuencias para conocer el comportamiento de sistemas complejos en diferentes lapsos de tiempo. Los resultados son expuestos mediante gráficas de Bode o Nyquist, la resistencia de corrosión es representada la impedancia ( $Z$ ) en logaritmo base 10 en relación con la frecuencia y para los procesos de corrosión es representada en ángulo de fase ( $\theta$ ) contra la frecuencia ( $f$ ) de logaritmo base 10. El método de espectroscopia de impedancia a diferencia de los otros métodos, éste mide la velocidad de corrosión así exista alguna interferencia de algún metal y a la vez obtener la resistencia de polarización<sup>24</sup>.

En la figura 1 nos indica la posición de los electrodos al momento de analizar algún analito, se puede observar que los electrodos están a un nivel medio sin tocar las paredes.

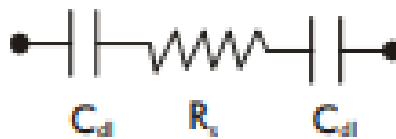
**Figura 2** Disposición de dos electrodos para la medición de cianuro.



(A)

**Fuente:** Espectroscopia de Impedancia Electroquímica<sup>25</sup>

**Figura 3** Circuito equivalente simplificado para un sistema de dos electrodos

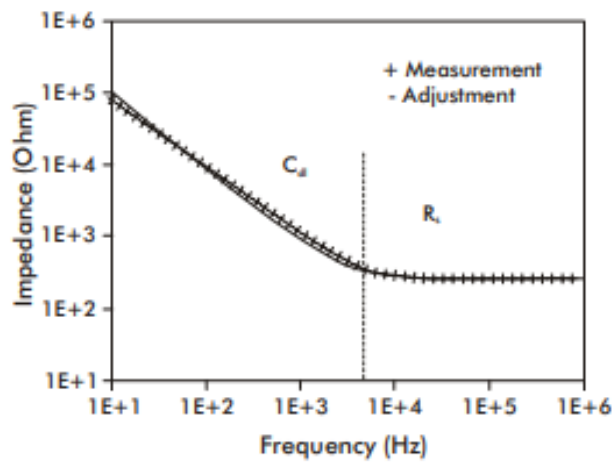


(B)

**Fuente:** Espectroscopia de Impedancia Electroquímica<sup>25</sup>

En la figura 4 se observa la curva de impedancia vs frecuencia, la unidad de la espectroscopia de impedancia está dada en OHMS y la frecuencia o la corriente está dada en Hertz (Hz)

**Figura 4** Curva de impedancia vs frecuencia



(C)

**Fuente:** Espectroscopia de Impedancia Electroquímica<sup>25</sup>



## CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

### 2.1 Tipo de Investigación

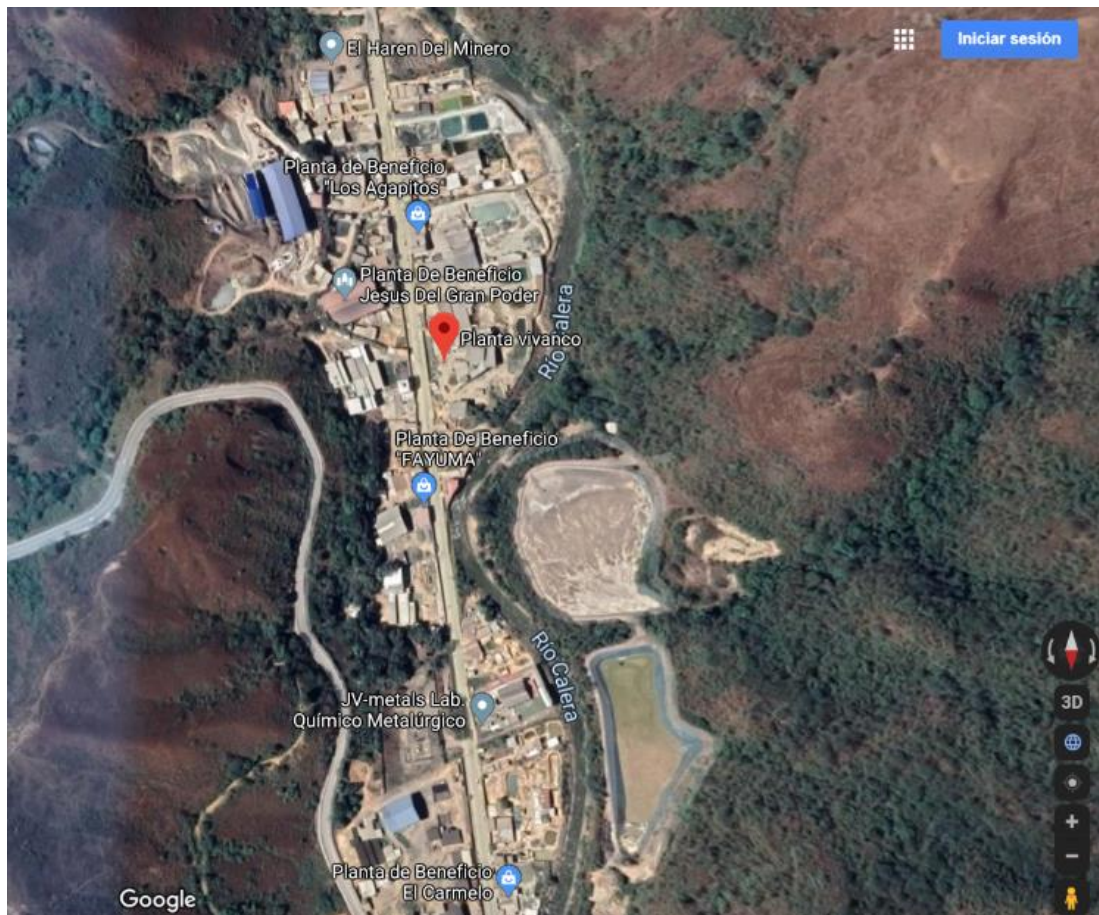
En el presente trabajo es de investigación tipo experimental debido a que se realizó con diferentes parámetros que son permitidos modificar y a su vez ser controlados para emplearlos en sus respectivos análisis en laboratorio.

### 2.2 Ubicación de la toma de muestra

La toma de muestra de los efluentes mineros cianurados es procedente de la planta de beneficio “VIVANCO” ubicada en la Provincia de El Oro, cantón Portovelo en la zona industrial El Pache.

### 2.3 Localización de las muestras

**Figura 5** Cantón Portovelo sitio El Pache



**Fuente:** Google maps

**Figura 6** Planta de beneficio VIVANCO



**Fuente:** Google maps

## **2.4 Área de investigación**

La siguiente investigación se realizó en el periodo julio-diciembre del 2020 en el laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud, perteneciente a la Universidad Técnica de Machala.

## **2.5 Materiales, Reactivos y Equipos**

### **2.5.1 Materiales**

- Balones volumétricos de 25, 50, 100, 250, 50, 1000 ml
- Pipetas volumétricas de 10 ml
- Pipetas microvolumétricas de 100-1000  $\mu$ l
- Vaso de precipitación de 100, 250, 500 ml
- Espátula
- Soporte universal
- Varilla de vidrio de agitación
- Guantes
- Mascarilla
- Piseta
- Jeringa 5 ml
- Lija de poro fino
- Celda electroquímica de tres electrodos
- Electrodo de Ag/ AgCl (3 mol L<sup>-1</sup> KCl)

### **2.5.2 Reactivos**

- Agua desionizada
- Hidróxido de sodio
- Hidróxido de potasio
- Corrientes residual
- Peróxido de Hidrógeno
- Ácido nítrico
- Dióxido de titanio
- Cianuro de sodio
- Ácido bórico

### **2.5.3 Equipos**

- Foto-reactor
- Balanza analítica (Radwag AS 220 X2)
- Potenciómetro BOECO BT 675
- Potenciostato/Galvanostato/FRA (SQUIDSTAT™ PLUS) equipado con el software Squidstat User Interface v2.09.28.2018 Beta
- Equipo de destilación
- Cocineta

## **2.6 Toma de muestra para análisis de cianuro**

Se recolectó una muestra de agua procedentes del área de recirculación compuesta por el agua residual de 2 procedimientos realizados en la planta de beneficio como son: lixiviación y flotación.

Se consideró estos puntos para la toma de muestra debido a que se manipula gran cantidad de cianuro.

### **2.6.1 Pretratamiento de la muestra**

La muestra fue tomada en 2 envases de color ámbar y se las almacenó en una cava con hielo a una temperatura de 4°C hasta ser utilizada.

Antes de realizar el análisis se realizó un pretratamiento, comenzando con un destilado de 250 mL durante 20 minutos, recogiendo el destilado de 100mL en NaOH 1N. El proceso se lo realizó durante una hora debido a que se debía tomar 1000 mL. El destilado debe mantener su pH de 10,5-11.

## 2.7 Metodología para análisis de cianuro libre por Espectroscopía de Impedancia (EIS)

### 2.7.1 Descripción del equipo

- **Celda electroquímica Stand VA 747:** Se utilizó una celda de 25ml donde se realizan las medidas de corriente y potencial con un sistema de electrodos.
- **Electrodo de referencia de Ag/AgCl:** está compuesto por un material sintético con diafragma de cerámica, está relleno de KCl con concentración 3mol/L y un alambre de plata.
- **Contraelectrodo:** Es un electrodo auxiliar compuesto por un alambre de platino.
- **Electrodo de trabajo:** Se utilizó un electrodo de teflón dopado con una punta de carbón vítreo<sup>26</sup>.

### 2.7.2 Soluciones usadas en el método de EIS

- **Preparación de la solución buffer Ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) 0,2M e Hidróxido de potasio (KOH) 0,17M pH 11**

La solución buffer fue preparada en un balón volumétrico aforado 1000 ml, mediante respectivos cálculos se pesó 12,36g de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) 99,7% y 9,52g de hidróxido de potasio (KOH) 97%. Ambos reactivos fueron llevados a un balón aforado y enrazados con agua desionizada. Cabe recalcar que el pH es importante y por ello debe mantenerse a un pH de 11.

- **Soluciones estándar de cianuro**
  - **Solución estándar 1 de cianuro de sodio grado analito 300 ppm:** mediante cálculos respectivos se pesó 0,1884 y se aforó a 25 ml con el respectivo buffer.
  - **Solución estándar 2 de cianuro de sodio grado analito 200 ppm:** mediante cálculos respectivos se pesó 0,094 y se aforó a 25 ml con el respectivo buffer.
  - **Solución estándar 3 de cianuro de sodio grado analito 100 ppm:** mediante cálculos respectivos se pesó 0,047 y se aforó a 25 ml con el respectivo buffer.
  - **Solución estándar 4 de cianuro de sodio grado analito 50 ppm:** mediante cálculos respectivos se pesó 0,023 y se aforó a 25 ml con el respectivo buffer.
  - **Solución estándar 5 de cianuro de sodio grado analito 30 ppm:** mediante cálculos respectivos se pesó 0,014 y se aforó a 25 ml con el respectivo buffer.
  - **Solución estándar 6 de cianuro de sodio grado analito 10 ppm:** mediante cálculos respectivos se pesó 0,0047 y se aforó a 25 ml con el respectivo buffer.

## 2.8 Estudio de fotoxidación del cianuro

### 2.8.1 Parámetros de estudio

Para realizar el proceso de fotoxidación del cianuro se deben tomar en cuenta varios parámetros experimentales, los cuales serán enunciados en la siguiente tabla, para así disminuir el tiempo de degradación del contaminante.

Tabla 4 Parámetros de estudio

PARÁMETROS	
Inyección de aire	Saturación 100% $O_2$
Agente oxidante	Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )
Fuente de Luz	Ultravioleta (UV)
Catalizador	Dióxido de Titanio

Fuente: Elaboración propia

### 2.9 Preparación del catalizador

Las concentraciones del catalizador varían dependiendo del contaminante que se va destruir y el tipo de foto-reactor que se vaya a implementar, se pueden utilizar concentraciones desde cientos de ppm hasta 1 o 2 g/L<sup>2717</sup>. Por lo tanto, de acuerdo con experimentos preliminares, se determinó que sería eficiente utilizar un intervalo entre 0.05 g/L y 0.5 g/L, debido a que mayores concentraciones se puede producir cianuros ácidos y el cual es más tóxico<sup>28</sup>.

### 2.10 Concentración del peróxido de hidrógeno

La concentración de  $H_2O_2$ , según investigaciones bibliográficas va a depender del tipo de contaminante a tratar. Por otro lado se debe tener cuidado la cantidad de la concentración de  $H_2O_2$ , porque a altas concentraciones se producen reacciones competitivas con un efecto inhibitorio<sup>17 20</sup>. Se trabajó con un intervalo de 111 a 112  $\mu$ l/L de peróxido de hidrógeno para el estudio del proceso.

### 2.11 Foto- Reactores

Se utilizó un reactor, de forma anular de tubos concéntricos construida con material acrílico, se decidió utilizar este tipo de material ya que contiene una alta transmitancia a la radiación UV y es de bajo costo en comparación con otros materiales como el cuarzo. Se diseñó con una capacidad de un litro de muestra, este reactor está compuesto por una capa de recubrimiento para el proceso de enfriamiento. El foto-reactor consta de 2 tubos concéntricos entre los cuales circula el fluido, el primero de menor diámetro en cuyo

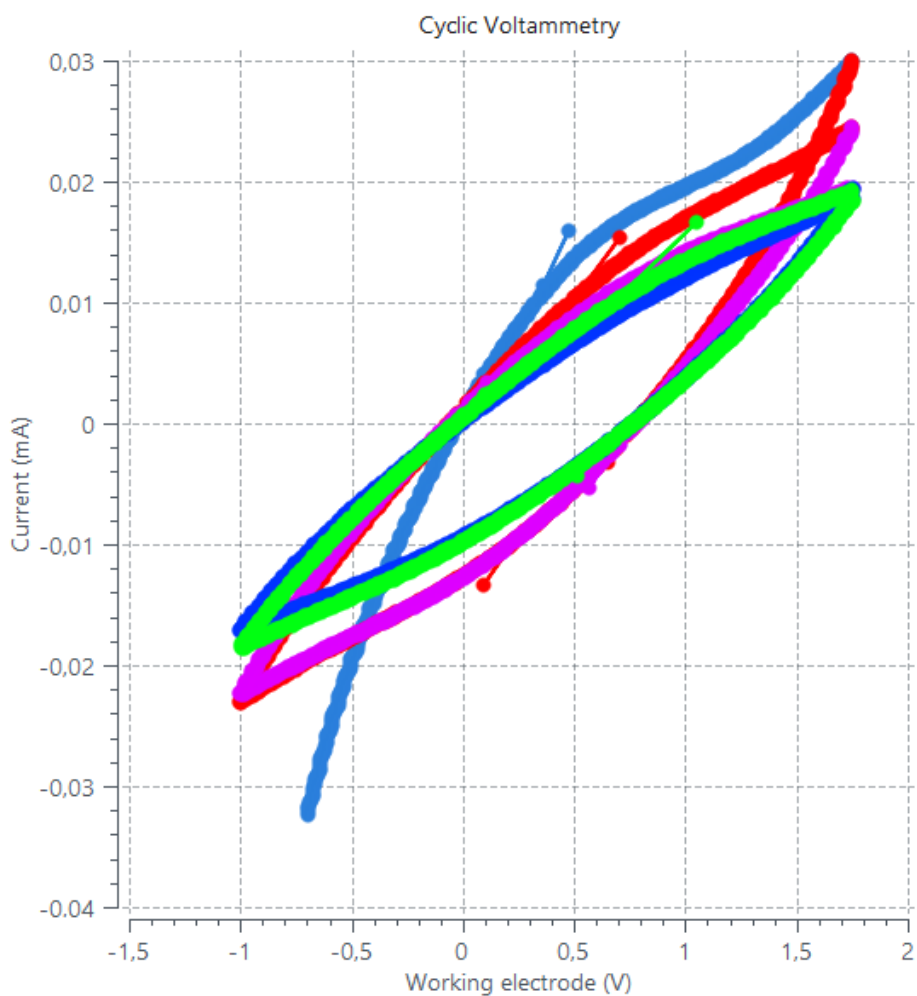
interior va una fuente de radiación UV y un segundo de mayor diámetro con dos orificios de entrada y salida del fluido; los tubos concéntricos están unidos con 2 tapones o cabezales a cada extremo con sus respectivos empaques y abrazaderas metálicas.

## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Preparación del equipo para la determinación de cianuro

Para una correcta determinación y cuantificación se debe realizar la limpieza de los electrodos, para el electrodo de referencia se debe tener en cuenta que la solución de KCl a 3mol/L se encuentre al tope del diafragma de cerámica, para garantizar la limpieza del electrodo de carbón vítreo se realizó un pulido a la superficie del electrodo de trabajo utilizando una membrana FELT PAD de 0.5 mm con alúmina durante 15 minutos, posterior a ello se realizó una limpieza electroquímica utilizando una solución de ácido nítrico sometiendo la superficie del electrodo a una serie de ciclos utilizando voltametría cíclica, para mejores resultados de óxido reducción se sometió a superficie del electrodo de trabajo en una solución de ferricianuro de potasio de 0,5 Mm a 50 ciclos con voltametría cíclica así como se indica el figura 7.

**Figura 7** Voltametría cíclica en ferricianuro de potasio



**Fuente:** Elaboración propia

### 3.2 Análisis para cuantificar cianuro mediante Espectroscopia de Impedancia

En la Tabla 5 se aprecia los datos obtenidos de la cuantificación de cianuro tomando 7 soluciones estándar a diferentes concentraciones (300, 200, 100, 50, 30, 10), a cada una se le realizó 4 repeticiones, la primera fue de 300 ppm debido a que en el agua residual minero su concentración de cianuro es elevada, para finalizar se tomó 10 ppm ya que en el proceso fotocatalítico su disminución es de 90%.

**Tabla 5** Las resistencias obtenidas en la técnica EIS

CONCENTRACIÓN (PPM)	OHMS				MEDIA
	REPETICIÓN 1	REPETICIÓN 2	REPETICIÓN 3	REPETICIÓN 4	
	300	53,11	55,66	53,56	
200	66,28	67,27	67,87	67,52	67,24
100	76,57	75,83	78,73	78,54	77,42
50	84,33	82,53	84,73	85,1	84,17
30	88,01	85,34	87,65	88,99	87,50
10	91,21	90,3	91,32	90,34	90,79

**Fuente:** Elaboración propia

#### Linealidad del método

En la tabla 6 se aprecia la linealidad del método mediante las medias obtenidas en la tabla 3 vs las distintas concentraciones de cianuro. Se puede observar como las intensidades de las corrientes en la curva aumentan debido a la disminución de la concentración del analito.

**Tabla 6** Linealidad del método para cuantificación de cianuro

CONCENTRACIÓN (PPM)	MEDIA
300	54,24
200	67,24
100	77,42
50	84,17
30	87,5
10	90,79

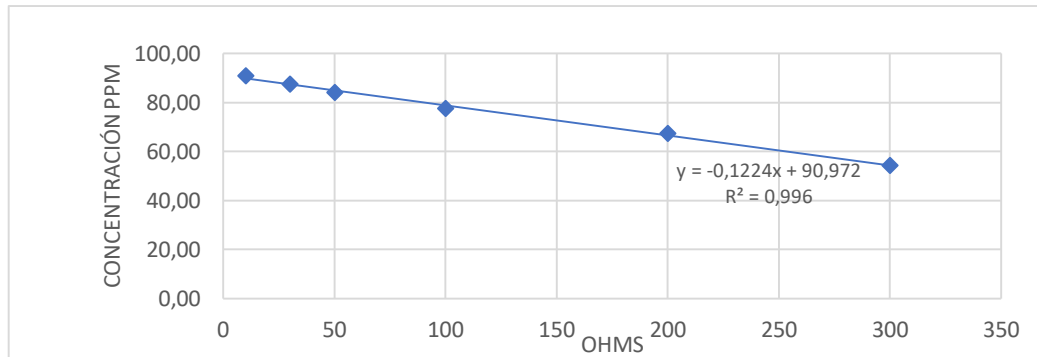
**Fuente:** Elaboración propia

En la figura 8 se observa el comportamiento de las 6 concentraciones utilizadas en la cuantificación, cabe recalcar mientras menor sea la concentración, la corriente será mayor por ello en la figura correspondiente indica sus diferentes concentraciones, la más alta



corresponde a 10 ppm y terminando con una concentración de 300 ppm. Obteniendo una  $R^2$  0,996 y una pendiente de 90,972.

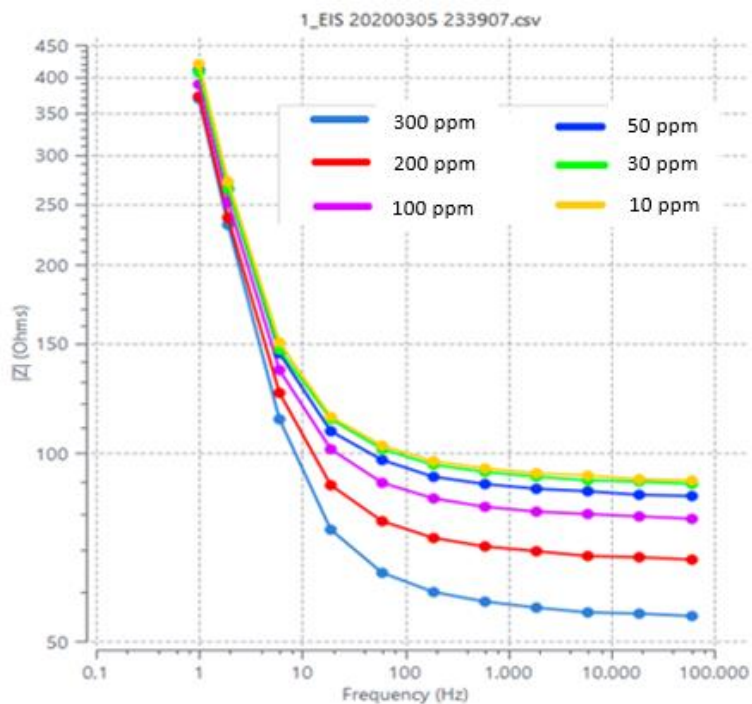
**Figura 8** Curva de calibrado y ecuación de la recta para cuantificación de cianuro



**Fuente:** Elaboración propia

En la figura 9 podemos observar la resistencia (OHMS) vs la frecuencia. Determinando que mientras mayor es la concentración menor es su resistencia ya que se empieza con una concentración de 300ppm iniciando con un OHMS de 54,24 y terminando con una concentración de 10 ppm con una resistencia de 90,79.

**Figura 9** Efecto de la cuantificación simultánea de los analitos por EIS mediante la gráfica de Bodes



**Fuente:** Elaboración propia

### 3.3 Proceso fotocatalítico

Para conocer los parámetros cinéticos de la fotodegradación del ión cianuro se realizó un ensayo a las condiciones óptimas encontradas mediante diseño de experimentos, se controló la concentración de cianuro y su porcentaje de degradación en el tiempo, la tabla 7, resume la variación que se da en la concentración de cianuro en diferentes lapsos de tiempo en una recirculación de 2 horas.

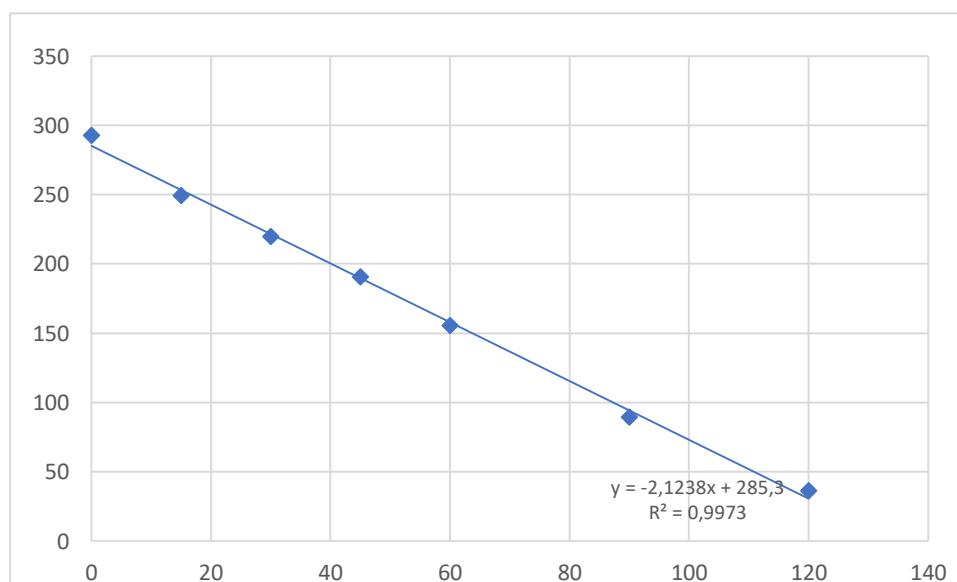
**Tabla 7** Variación de la concentración de cianuro con el tiempo

Número de Muestra	Tiempo (min)	Concentración CN- (ppm)	%Reducción CN-
1	0	292.5	2.5%
2	15	239.3	20.3%
3	30	188.3	37.3%
4	45	183.1	38.94%
5	60	155.2	48.3%
6	90	121.2	59.60%
7	120	83.1	72.3%

**Fuente:** Elaboración propia

El comportamiento de la concentración de cianuro en el tiempo demuestra una tendencia exponencial con una elevada correlación de 0,997 demostrando que es un buen ajuste.

**Figura 10** Concentración de cianuro en el tiempo



**Fuente:** Elaboración propia

Para el siguiente proceso se utilizó un reactor con capacidad de 1 litro, tomando muestras cada 15 minutos, en cada muestra se tomó 10 mL y se aforó a 25 mL con su respectivo buffer para la lectura en el equipo, en la tabla 8 se detalla cada una de las muestras y el porcentaje removido en cada muestra.

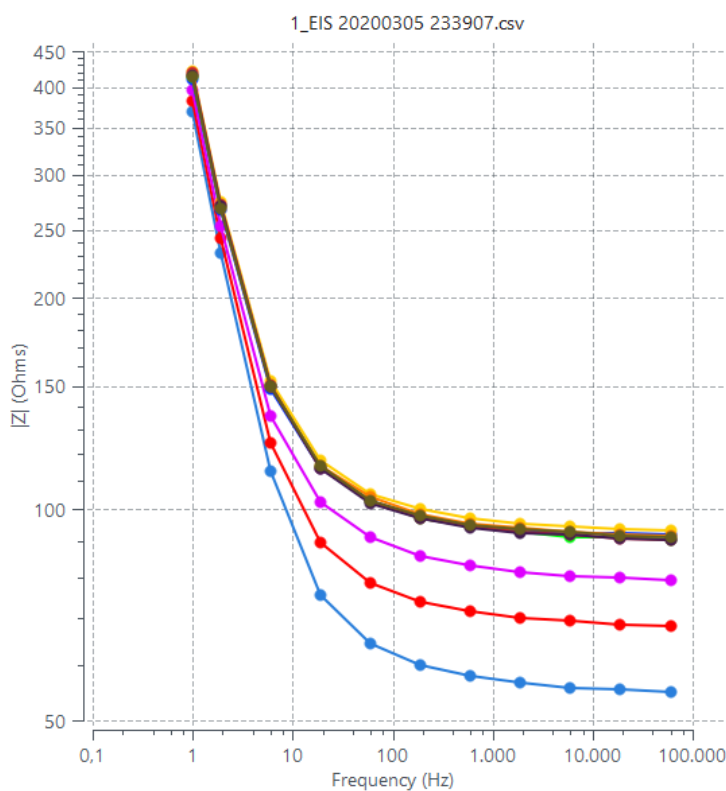
**Tabla 8** Pruebas experimentales del proceso fotocatalítico

MUESTRA	OHMS	CONCENTRACIÓN	PORCENTAJE
1	54.77	292,5	2.5%
2	61.28	249,3	20.3%
3	67.52	219,46	37.3%
4	68.15	190,54	38.94%
5	71.57	155,2	48.3%
6	75.73	89,54	59.60%
7	80.39	35,98	72.3%

**Fuente:** Elaboración propia

En la figura 11 se puede apreciar la resistencia en las diferentes muestras tomadas en el lapso de 15 minutos, se puede observar como varia la concentración, la mayor concentración con un total de 292.5 terminando con 35.98, comprobando su remoción del 72.3%.

**Figura 11** Cuantificación de cianuro muestra real



**Fuente:** Elaboración propia

Se pudo demostrar según los resultados que el proceso de oxidación avanzada fue de buenos resultados ya que su porcentaje de concentración bajó a un 72.3%, en diferentes intervalos de tiempo con el lapso de 2 horas, en comparación a Ana C. Gaviria C. y Luis A. Meza S. con el artículo “Análisis de alternativas para la degradación de cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa Mineros Nacionales , Municipio de Marmato, Caldas”<sup>29</sup> se utilizaron diferentes catalizadores como el hipoclorito de sodio y como agente oxidante peróxido de hidrogeno se tomaron diferentes lapsos de tiempo en un total de 4 horas, su eficiencia fue mayor logrando disminuir la concentración de cianuro en un 93%.

## **CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **4.1 Conclusiones**

Para la medición del ión cianuro se determinó que el método electroquímico más eficiente es el de espectroscopia de impedancia ya que no es complejo y de bajo costo midiendo la resistencia y frecuencia, en el análisis se logró observar que mientras el cianuro con una concentración de 300 ppm su resistencia fue baja y con 10 ppm su resistencia alta dando a conocer que mientras más alta la concentración su resistencia será más alta.

En el proceso fotocatalítico se logró reducir hasta un 72.3% ya que su concentración inicial fue de 292.5ppm y reduciendo a 35.98ppm, mediante esta disminución se comprueba la eficiencia del catalizador y el agente oxidante que fue el agua oxigenada.

Se determinó mediante investigaciones bibliográficas que para una mejor remoción de cianuro se determinó que la concentración debe ser de 1 a 2 g/L debido a que en mayores concentraciones se pueden crear compuestos que son más tóxicos que el cianuro

## **4.2 Recomendaciones**

Al realizar la toma de muestra del agua y si no va a ser analizada en las próximas 24 horas, es necesario llevar su pH a 11 con KOH ya que el cianuro es un compuesto inestable y puede eliminarse, mantenerla en refrigeración a 4°C y en un lugar completamente cerrado.

Al momento de manipular los reactivos es importante utilizar guantes debido a que el CN es altamente tóxico.

Para analizar las muestras con cianuro en el equipo de potenciómetro se debe realizar un pretratamiento como es la destilación y no filtrarla debido a que el cianuro puede quedarse en la malla y al momento de hacer el análisis no lo detectará.

Siempre mantener el pH 10-12 ya que a pH menores se crea el ácido cianhídrico (HCN) que es más tóxico que el cianuro.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Organización Mundial de la Salud. Informe Sobre Los Resultados de La OMS: Presupuesto Por Programas 2016-2017. *71.ª Asam. Mund. La Salud* **2017**, 43–75.
- (2) 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.* **2004**, *1* (1), 83–92.
- (3) Ministerio De Energía. Ministerio de Energía y Recursos Naturales No Renovables – Ecuador. **2018**.
- (4) Application Bulletin. *Response* **1993**, No. 602, 1–8.
- (5) Veracka, T.; Bailey, J. Resource Conservation and Recovery Act. *Environ. Compliance A Web-Enhanced Resour.* **2000**, No. October, 2-1-2–20.  
<https://doi.org/10.4135/9781452218526.n283>.
- (6) Presidencia de la Republica del Ecuador. Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente. Libro VI Anexo 2. Norma de Calidad Ambiental Del Recurso Suelo y Criterios de Remediación Para Suelos Contaminados. **2017**, 18.
- (7) De, E.; Programa, P.; Doctorado, D.; Paola, Y.; Coila, A.; Optar, P.; Grado, E.; De, A. Universidad Nacional Del Altiplano. **2017**, 2006–2011.
- (8) 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>.
- (9) Co, K. L. BIODEGRADACIÓN DE CIANURO EN AGUAS Y SUELOS CONTAMINADOS POR LA MINERÍA DE ORO. **2018**, *16*.
- (10) 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>.
- (11) ATSDR. Resumen de Salud Pública Cianuro. *Agencia Sust. Toxicas y el Regist. Enfermerdades* **2006**, 23.
- (12) Fernandez-Perez, B. *Desarrollo De Un Nuevo Método Para La Eliminación De*

*Cianuro De Aguas Residuales De Mina; 2007.*

- (13) Procesos, D. Procesos Avanzados de Oxidación Para El Tratamiento de Residuos Líquidos Peligrosos Procedentes de Los Laboratorios de Ingeniería de Procesos. *Cuad. Investig.* **2012**, 0 (88).
- (14) AIF. AIF - Asociación Iberica de La Fotocatalisis. 2019.
- (15) Domenech, X. <06Cap01.Pdf>.
- (16) Agudelo, E.; Beltran, O. Sistemas De Tratamiento Para Residuos Liquidos Generados En Laboratorios De Analisis Quimico. *Gestión y Ambient.* **2012**, 15 (3), 113–124.
- (17) Shirzad Siboni, M.; Samarghandi, M. R.; Yang, J. K.; Lee, S. M. Photocatalytic Removal of Cyanide with Illuminated TiO<sub>2</sub>. *Water Sci. Technol.* **2011**, 64 (7), 1383–1387. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.738>.
- (18) Marcela, C.; López, A.; Andrés, C.; Rivera, M. Degradación Del Colorante Tartrazina Mediante Fotocatálisis Homogénea Empleando Lámpara de Luz Ultravioleta. *Prod. Más Limpia* **2008**.
- (19) Moreno, D. A. T. Aplicación de Fotocatálisis Heterogénea Con TiO<sub>2</sub> En La Degradación Del Colorante Trucopocor Negro T Extra y En La Oxidación de Sulfuro. *J. Chem. Inf. Model.* **2015**, 53 (9), 1689–1699.
- (20) Pavas, G. Fotocatálisis: Una Alternativa Viable Para La Eliminación de Compuestos Orgánicos. *Rev. Univ. EAFIT* **2012**, 38 (127), 59–64.
- (21) Anselme, P.; TDMA. Factsheet: Titanium Dioxide. **2013**, No. July, 1–2.
- (22) Flores, A. Arenas Ferrotitaníferas de La Isla de Portete, Esmeraldas, Como Fuente de Obtención de Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>). **2017**, 98.
- (23) La, N. 5 Oxidantes y Reductores. *Fac. Farm. Univ. Acalá* **2000**, Tema 5, 30–37.
- (24) Soediono, B.; Biología, E. D. E.; Camargo, A.; Aperador, W.; Rios, A.; Ortiz, C.; Vera, E.; Pierre, J.; Dominguez, A.; Flores, J. M.; Romero, R. D.; Llongueras, J. G.; Rodríguez, D. R. A.; Bailón, D. L. A.; Rodríguez, D. R. A.; Dueñas, D. S.; Lasia, A. Espectroscopía De Impedancia Electroquímica En Corrosión. *J. Chem. Inf. Model.* **2014**, 41 (7), 3–5.
- (25) Ramírez, N.; Regueiro, A.; Arias, O.; Contreras, R. Espectroscopía de



- Impedancia Electroquímica, Herramienta Eficaz Para El Diagnóstico Rápido Microbiológico. *Biotechnol. Apl.* **2009**, 26 (1), 65–78.
- (26) M. Cardoso, L.; B. Mainier, F.; A. P. Itabirano, J. Analysis Voltammetry of Cyanide and Process Electrolytic Removal of Cyanide in Effluents. *Am. J. Environ. Eng.* **2014**, 4 (6), 182–188. <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20140406.07>.
- (27) M, P. A. C.; Jones, C. C. “Oxidación Fotocatalítica de Cianuro.” *Cuad. Investig.* **2012**, 0 (29).
- (28) Dąbrowski, B.; Zaleska, A.; Janczarek, M.; Hupka, J.; Miller, J. D. Photo-Oxidation of Dissolved Cyanide Using TiO<sub>2</sub> Catalyst. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, 151 (1–3), 201–205. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00151-X).
- (29) C, A. N. A. C. G.; S, L. A. M. Análisis de Alternativas Para La Degradación Del Cianuro En Efluentes Líquidos y Sólidos Del Municipio de Segovia, Antioquia y En La Planta de Beneficio de La Empresa Mineros Nacionales, Municipio de Marmato, Caldas. *DYNA Rev. la Fac. Minas. Univ. Nac. Colomb. Sede Medellín* **2006**, 73 (149), 31–44.

## ANEXOS

**Ilustración 1** Materiales empleados en la parte experimental



**Fuente:** Elaboración propia

**Ilustración 2** Foto-reactor



**Fuente:** Elaboración propia

**Ilustración 3** Equipo de destilación



**Fuente:** Elaboración propia

**Ilustración 4** Proceso fotocatalítico



**Fuente:** Elaboración propia

**Ilustración 5** Electrodo de carbón vítreo



**Ilustración 6** potencióstato/galvanostato

