

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE LA DEGRADACIÓN DE CIANURO POR LA
APLICACIÓN DE TiO₂ Y RADIACIÓN UV PRESENTES EN LOS EFLUENTES
DE UNA EMPRESA GALVANICA DE COBREDO ALCALINO”**

TESIS PRESENTADA POR:

AGUSTIN FELIX SAMATA MOLINA

MILTON ARMANDO MARROQUIN CORDOVA

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADOS EN QUÍMICA**

ASESOR:

Dra. TRINIDAD BETTY PAREDES DE GÓMEZ

AREQUIPA - PERÚ

2022

DEDICATORIA

Bach. Milton Armando Marroquin Cordova.

Me gustaría dedicar esta Tesis a toda mi familia.

Para mis padres Irma y Armando, por su comprensión y ayuda en momentos malos y menos malos. Me han enseñado a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor y sin pedir nunca nada a cambio.

Bach. Agustin Felix Samata Molina.

Dedico esta tesis con mucho agradecimiento, a mis padres quienes me apoyaron. Abnegadamente a lo largo de mi carrera, pues sin ellos no lo habría logrado. Su bendición desde el cielo me protege y me lleva por el camino correcto. Por eso dedico este trabajo en conmemoración al amor que siempre me brindaron.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar obstáculos y dificultades a lo largo de toda mi vida.

A mi madre y tía Celinda, por su apoyo incondicional y demostrarme la gran fe que tienen en mí.

A mis amigos José Luis Quispe, Darwing Santi, Edith Condo, por brindarme su amistad, su apoyo, y transmitirme sus buenos deseos para que yo realice este objetivo en mi vida.

Agradecemos también a nuestra Asesora de tesis Dra. Trinidad Betty Paredes de Gómez, por habernos brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, por el interés y tiempo brindado.

Bach. Milton Armando Marroquín Córdova.

Agradecer a Dios por iluminar mi camino en cada momento.

A la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Escuela Profesional de Química por la formación como profesional.

A mi asesora Dra. Betty Paredes de Gómez por brindarme su apoyo incondicional de asesoramiento, su tiempo y experiencia a lo largo del desarrollo de este trabajo.

A la empresa FAGSOL S.A.C., por facilitarme en realizar los estudios y desarrollar esta investigación. Y por último a mi familia por su motivación.

Bach. Agustín Félix Samata Molina.

ÍNDICE GENERAL

CAPITULO I

Dedicatoria	
Agradecimiento	
Resumen	i
Abstrac	ii
Acrónimos	iii
Introducción	v
Objetivo	vii
Objetivo general	vii
Objetivo específico	vii

CAPÍTULO I

MARCO TEORICO

<i>1.1.Marco de referencia</i>	1
<i>1.1.1. Definición del cianuro</i>	1
<i>1.1.2. Proceso de generación de cianuro en la industria galvanica</i>	2
<i>1.1.3. Definición de galvanoplastia</i>	3
<i>1.1.4. Proceso de tratamiento de cianuro de las aguas residuales galvanicas</i>	4
<i>1.1.4.1.Oxidación mediante hipoclorito de sodio</i>	5
<i>1.1.4.2.Proceso de oxidación química con cloro gaseoso</i>	6
<i>1.1.4.3.oxidación con Ozono</i>	6
<i>1.1.4.4.Oxidación con peróxido de hidrogeno</i>	7
<i>1.1.4.5. Oxidación Electroquímica</i>	9
<i>1.1.4.6. Fotocatálisis heterogénea</i>	10
<i>1.2. Mecanismo de reacción en la fotocatalisis heterogénea por excitación directa del semiconductor</i>	14
<i>1.3.Semiconductor</i>	16
<i>1.3.1. Dióxido de titanio TiO₂</i>	17
<i>1.4. Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO₂</i>	18
<i>1.4.1. Temperatura</i>	18

1.4.2. pH	18
1.4.3. Longitud de onda e intensidad de la luz	19
1.4.4. El catalizador	19
1.4.5. Calidad del agua a tratar	20
1.4.6. Diseño del reactor	20
1.4.7. Aditivos	20
1.5. Modelos Cinéticos	21
1.6. Reactores para fotocatalisis con luz ultravioleta artificial	22
1.6.1. Configuración de reactores fotocatalíticos	23
1.6.2. Reactores para tratamiento de agua	24
1.6.2.1. Estado del fotocatalizador	
1.6.2.2. Tipo de Iluminación	
1.6.2.3. Posición de la fuente de irradiación	25
1.6.3. Tipos de reactores fotocatalíticos	
1.6.3.1. Reactores con recirculación	
1.6.3.2. Reactor de recirculación de geometría rectangular	
1.6.3.3. Reactores con recirculación y sistema de aireación	26
1.6.3.4. Reactor de mezcla completa (CSTR)	
1.6.3.5. Reactor anular con sistema de canastas (ASBR)	27
1.7. Parámetros limitantes de diseño 30	29
1.7.1. Disposición del catalizador	
1.7.2. Concentración e iluminación del catalizador / diámetro del reactor	30
1.7.3. Turbulencia	33
1.8. Marco legal	34

CAPITULO II

2. METODOLOGÍA Y PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Tipo de investigación	35
2.2. Área de estudio	36
2.3. Materiales. Equipo y reactivos	36
2.3.1. Materiales	36
2.3.2. Reactivos	36

2.3.3. Equipo.....	38
2.4. Ensayos	38
2.5. Operacionalización de parámetros	39
2.5.1. Parámetros independientes	39
2.5.2. Parámetros dependientes	39
2.6. Metodología	40
2.6.1. Ámbito de estudio.....	40
2.6.2. Volumen del muestreo	40
2.6.3. Muestreo	41
2.6.4. Tipo de muestreo	41
2.6.5. Caracterización del efluente	41
2.6.5.1. Determinación de pH	42
2.6.5.2. Determinación de la conductividad eléctrica (C.E.)	42
2.6.5.3. Determinación de sedimentación totales	43
2.6.5.4. Concentración de cianuro	44
2.7. Diseño experimental	44
2.8. Criterios de procesamiento de la Información	51
2.9. Generación de los efluentes líquidos con contenido de cianuro.	52

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Generalidades	54
3.2. Caracterización fisicoquímica de los efluentes líquidos	54
3.3. Resultados del diseño experimental	58
3.3.1. Análisis de Varianza (ANOVA)	59
3.3.2. Modelo Matemático	64
3.3.3. Optimización del proceso	64
3.4. Determinación del rendimiento del método de degradación del cianuro	65
CONCLUSIONES	67
RECOMENDACIONES	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ion cianuro y cianuro de hidrogeno	1
Figura 2. Esquema del proceso de galvanoplastia	3
Figura 3. Diagrama de oxidación mediante hipoclorito de sodio	5
Figura 4. Proceso de oxidación química.....	6
Figura 5. Diagrama de la oxidación mediante ozono	7
Figura 6. Diagrama de oxidación mediante peróxido	8
Figura 7. Diagrama de oxidación mediante cloro producido in Situ	9
Figura 8. Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998	10
Figura 9. Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2	13
Figura 10. Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de dióxido de Titanio ...	15
Figura 11. Valores de E_g para varios semiconductores y de algunos pares redox	17
Figura 12. Esquema de un reactor continuo de tanque agitado	28
Figura 13. Efecto de “apantallamiento” en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua	32
Figura 14. Equipo de tratamiento para efluentes por emisión de luz UV	39
Figura 15. Especificaciones del equipo	40
Figura 16. Sistema satelital de la ubicación donde se desarrollará el proyecto	42
Figura 17. Determinación de Sedimentales de los efluentes	45
Figura 18. Diseño de niveles factoriales a desarrollar	47
Figura 19. Pesado de Dióxido de Titanio	48

Figura 20. Prueba de funcionamiento de la lámpara de emisión de UV	49
Figura 21. Toma de muestra en el equipo de trabajo	50
Figura 22. Muestreo de acuerdo a la experimentación	51
Figura 23. Pruebas de acuerdo al diseño experimental	52
Figura 24. Solución cianurada con contenido de dióxido de titanio	52
Figura 25. Proceso de galvanizado electrolítico al cobre del taller de recubrimiento metálicos de la empresa FAGSOL S.A.C.	54
Figura 26. Diagrama de Pareto para la concentración de Cianuro	61
Figura 27. Diagrama de superficie de respuesta	62
Figura 28. Grafica de efectos principales para la concentración de Cianuro	63
Figura 29. Grafica de interacción de variables sobre la variable concentración de CN	63
Figura 30. Prueba a evaluar	73
Figura 31. Calibración del radiómetro	74
Figura 32. Medida de la radiación	74
Figura 33. Pesado del reactivo nitrato de plata	74
Figura 34. Titulación de cianuro – nitrato de plata	75
Figura35. Permiso de autorización d ela empresa FAGSOL SAC.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Potenciales de oxidación de diferentes especies</i>	11
Tabla 2. <i>Relación de Variables Identificadas</i>	41
Tabla 3. <i>Características físicas del efluente</i>	44
Tabla 4. <i>Combinaciones para un diseño 2²</i>	48
Tabla 5. <i>Valores de TiO₂ y tiempo de recirculación para la experimentación</i>	50
Tabla 6. <i>Matriz Experimental</i>	52
Tabla 7. <i>Valores de pH de la muestra con contenido de cianuro</i>	54
Tabla 8. <i>Valores de conductividad de la muestra con contenido de cianuro</i>	55
Tabla 9. <i>Sólidos Sedimentables totales</i>	55
Tabla 10. <i>Concentración de cianuro en la muestra efluente de sistemas</i>	55
Tabla 11. <i>Características físicas del efluente.</i>	56
Tabla 12. <i>Contenido de elementos en solución, determinado por el método de Ensayo multielemental por ICP-OES digestión multi acida</i>	57
Tabla 13. <i>Matriz Experimental desarrollada con resultados de variable respuesta</i>	59
Tabla 14. <i>Análisis de Varianza para Concentración de CN</i>	60
Tabla 15. <i>Coefficientes para el armado del modelo matemático</i>	64
Tabla 16. <i>Optimización de variables</i>	65
Tabla 17. <i>Cálculo del rendimiento del método</i>	66

RESUMEN

El cianuro (CN^-) es uno de los principales contaminantes que forman parte de los efluentes de la industria galvánica, empleado en los baños galvánicos en medio alcalino, específicamente en baños de cobre sobre acero negro, con el propósito de formar aleaciones más resistentes y protectoras. Los efluentes líquidos que contienen elevadas concentraciones de cianuro son altamente perjudiciales para el medio ambiente. Actualmente se ha encontrado una concentración de cianuro de 660 ppm en aguas superficiales, siendo el límite máximo permisible de 1 ppm. En la presente investigación se estudió la degradación del cianuro mediante el proceso de fotocatalisis, el cual consiste en la aplicación de un compuesto insoluble en el medio, que al tener contacto con la radiación UV se activa y tiene la capacidad de reducir u oxidar compuestos cercanos. Se determinó que, las condiciones óptimas evaluadas para el proceso fueron de 72 minutos y 0.4g/L de dióxido de titanio, logrando un 87.4% de degradación de Cianuro. Mediante el diseño experimental se construyó el modelo matemático para expresar el comportamiento de degradación del cianuro:

Concentración de CN = $1.06944 + 0.133333 \times \text{Concentración de TiO}_2 - 0.01375 \times \text{Tiempo de recirculación} + 0.0 \times \text{Concentración de TiO}_2 \times \text{Tiempo de recirculación}$.

Palabras Clave: Cianuro, tecnologías de oxidación avanzada, fotocatalisis, industria galvánica.

ABSTRACT

Cyanide is one of the main contaminants that are part of the effluents of the galvanic industry, used in galvanic baths in alkaline medium, specifically in copper baths on black steel, with the purpose of forming more resistant and protective alloys. Liquid effluents containing high concentrations of cyanide are highly harmful to the environment. Currently, a cyanide concentration of 660 ppm has been found in surface water and the maximum permissible limit is 1 ppm. In the present investigation, the degradation of cyanide was studied through the photocatalysis process, which consists of the application of an insoluble compound in the medium, which, when in contact with UV radiation, is activated and has the capacity to reduce or oxidize nearby compounds. It will be concluded that the optimal conditions evaluated for the process are 72 minutes and 0.4g/L of titanium dioxide, achieving 87.4% cyanide degradation. Through the experimental design, the mathematical model was built to express the cyanide degradation behavior and it is: $CN \text{ concentration} = 1.06944 + 0.133333 \times TiO_2 \text{ concentration} - 0.01375 \times \text{Recirculation time} + 0.0 \times TiO_2 \text{ concentration} \times \text{Recirculation time}$.

Keywords: Cyanide, advanced oxidation technologies, photocatalysis, galvanic industry.

ACRONIMOS

1. ANOVA: Análisis de varianza o prueba la hipótesis.
2. C: Carbono.
3. g: Gramos.
4. h: Horas.
5. CFC: Clorofluorocarbonos.
6. CO: Monóxido de carbono.
7. CO₂: Dióxido de carbono.
8. TiO₂: Dióxido de Titanio.
9. DIGESA: Dirección General de Salud Ambiental.
10. ECA: Estándares de Calidad Ambiental.
11. ΔG: Cambio de la energía libre de *Gibbs*.
12. H₂S: Sulfuro de Hidrogeno.
13. HT: Hidrocarburos Totales.
14. IDEAM: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales.
15. kg: Kilogramos.
16. L: Litros.
17. MAE: Error medio absoluto.
18. mg/L: Miligramos por litro.
19. MINAM:Ministerio del ambiente.
20. OMS: Organización Mundial de la Salud.
21. PbO₂: Dióxido de plomo.
22. POA: Procesos de Oxidación Avanzada.

- 23.** ppm: Partes por millón.
- 24.** STATGRAPHICS: Programa para analizar datos.
- 25.** TiO₂: Dióxido de Titanio.
- 26.** UV: Radiación ultravioleta.
- 27.** UV-A: Radiación ultravioleta A.
- 28.** UV-B: Radiación ultravioleta B.
- 29.** UV-C: Radiación ultravioleta C.
- 30.** ZnO: Óxido de Zinc.
- 31.** TAO: Tecnologías de oxidación avanzada.
- 32.** UMA: Unidad de masa atómica.
- 33.** pH: Es una unidad de medida de alcalinidad o acidez de una solución.
- 34.** mg: miligramos.

INTRODUCCIÓN

Las tecnologías avanzadas de oxidación tienen por objetivo la aplicación de métodos de tratamiento compatibles con el medio ambiente, lo cual quiere decir que no deben generar compuestos colaterales al momento de ser aplicados que podrían causar un impacto ambiental. La tecnología aplicada para la presente investigación, será mediante el uso de un fotocatalizador que tendrá por fin reducir u oxidar compuestos que estén cerca, existen diferentes compuestos que son empleados para fotocátalisis, el más común es el dióxido de titanio, este al entrar en contacto con la luz UV, se activa ocasionando un salto de un electrón en una de sus capas, lo cual origina un espacio hueco en la partícula cargada positivamente, generando el electrón la carga negativa, por lo que la partícula de dióxido de titanio tendrá la capacidad de reducir u oxidar compuestos que se encuentren cerca. La presente tecnología es empleada para la descomposición diversos compuestos considerados residuos o efluentes, que tienen capacidad de generar impacto ambiental, es por ello que dicha tecnología se aplica para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, curtiembre, minera, así como también para el tratamiento de gases. La partícula de dióxido de titanio es insoluble en los medios de tratamiento, haciéndola efectiva para la captación de Luz UV, para luego aprovechar de esta energía para lograr la descomposición de componentes perjudiciales al medio ambiente. En la industria galvánica para lograr recubrir el acero negro o protegerlo contra la corrosión u oxidación de otros metales se cubre el metal base con metales más duros como son el cromo o níquel, que tienen un efecto resistente a la oxidación, una pequeña película de este garantizara la protección del metal base, esta película se logra depositar sobre otro metal mediante la electrolisis, formando una aleación a nivel superficial del metal que se desee recubrir con el metal que recubre. Donde para lograr que metales duros como el níquel o

cromo se depositen sobre un metal más común y maleable como es el caso del acero negro, se necesita una primera capa de cobre, este último en una solución acida por efecto de la diferencia de electronegatividad ocurre un fenómeno de precipitación química, lo cual a la superficie de acero no protege. Para evitar que ocurra la precipitación química, se debe trabajar la electrodeposición en medio alcalino, donde dicha solución tiene que ser preparada a base de Cianuro. Es aquí que en cuanto más se emplee la solución, esta va perdiendo fuerza por lo que en algún momento tendrá que desecharse, así como también se va cargando en soluciones de enjuague, donde el cianuro debe ser tratado antes de pasar a los sistemas de drenaje o al medio ambiente. La presente investigación pretende tratar el contenido de cianuro presente en los efluentes líquidos generados en procesos de electrodeposición alcalina, mediante la degradación del cianuro por la aplicación de tecnologías avanzadas de oxidación empleando dióxido de titanio.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar las etapas de degradación de cianuro por la aplicación de TiO_2 y radiación UV presentes en los efluentes de una empresa galvánica de cobreado alcalino.

Objetivos específicos

1. Caracterizar fisicoquímicamente los efluentes líquidos con contenido de cianuro provenientes de la etapa de galvanizado al zinc.
2. Trazar el diseño experimental para el tratamiento de los efluentes líquidos.
3. Determinar la eficiencia del método de degradación del cianuro.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

1.1. Marco de referencia

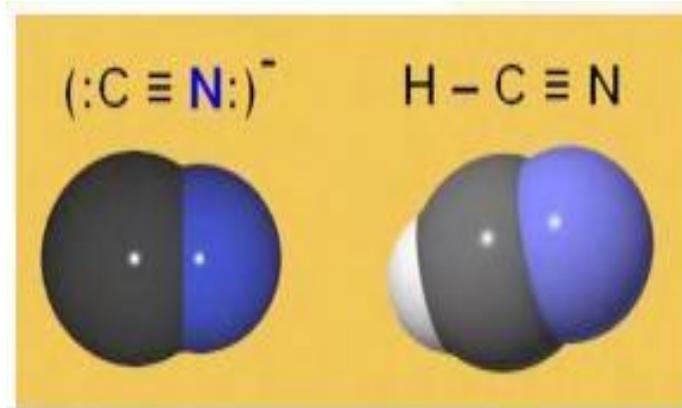
1.1.1. *Definición del cianuro*

Estrictamente, el cianuro es un ion de fórmula CN^- que se presenta en forma de sales. La *figura 1* muestra al ion cianuro en dos de sus representaciones típicas: un átomo de carbono unido fuertemente (triple ligadura) a un átomo de nitrógeno y que posee además un electrón en exceso que fue tomado del sodio o del potasio (Quispealaya & Zárate, 2020).

El cianuro de sodio se puede encontrar en algunos cursos de aguas, en muy bajas concentraciones. Ingerido por vía oral es un veneno agudo muy poderoso, que inhibe los sistemas enzimáticos de respiración celular. También se encuentra el grupo $-\text{CN}$ unido a otros átomos en moléculas más grandes. Una sustancia muy sencilla y muy importante es el cianuro de hidrógeno, que resulta de combinar el ion cianuro con el ion hidrógeno H^+ .

El cianuro de hidrógeno, que se muestra en la *figura 1*, es un gas muy tóxico al ser inhalado (Blesa, 2012).

Figura 1
Ion de cianuro y cianuro de hidrogeno.

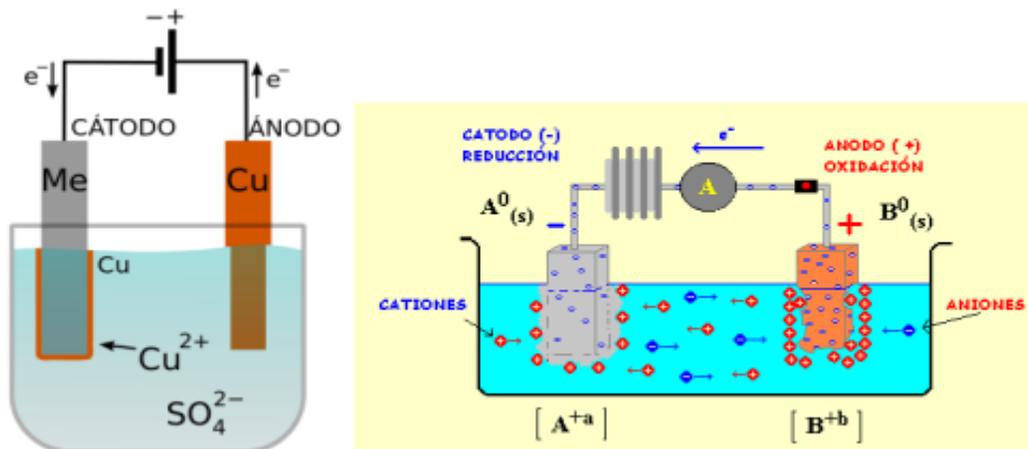


Nota. Adaptado de dos representaciones del ion ferrocianuro, (Blesa, 2012).

1.1.2. Proceso de generación de cianuro en la industria galvánica

La principal aplicación del cobre es como subcapa para el niquelado de metales; rara vez se utiliza como acabado final, salvo en electrónica. En el caso de los materiales a base de hierro, aluminio y Zámak se les debe dar una capa previa de cobre cianurado antes de ser llevados a baños posteriores para facilitar la adherencia del recubrimiento siguiente. En los baños cianurados de cinc electrolítico la pureza del recubrimiento es mejor con una deposición más densa, uniforme y regular. Los recubrimientos de latón son eminentemente decorativos y su aplicación técnica es mínima, salvo como subcapa para los recubrimientos de acero con caucho y gomas en los que, gracias al latonado, la adherencia del caucho es muy buena (Chávez et al., 2009).

Figura 2
Esquema del proceso de galvanoplastia



Nota. Adaptado de Esquema del proceso de galvanoplastia, (Martínez et al., 2014).

En la *figura 2*, se muestra el esquema del proceso de recubrir metales, y los baños 1 y 2 corresponden a recubrimientos de cobre alcalino y cobre ácido, en el baño 1 se usan los complejos de cianuro de cobre, y en los enjuagues como se muestra la figura, es allí donde se va concentrando iones de cianuro los cuales tendrían que ser tratados para evitar crear impacto ambiental.

1.1.3. Definición de Galvanoplastia

La denominación de recubrimientos electrolíticos es usualmente empleada para designar a depósitos adherentes obtenidos por formación catódica. Este ramo industrial es de suma importancia para las industrias, tales como la automotriz, joyería, electrónica, electrodomésticos, herrajes, entre otros. Los recubrimientos electrolíticos son consecuencia de los procesos de descomposición de ciertos productos químicos por medio de la corriente eléctrica. Estos productos poseen características químicas específicas debido a que son sustancias complejas que contienen elementos en proporciones ponderables bien definidas.

Las propiedades presentadas son muy diferentes a las de sus constituyentes originales. Los productos químicos descompuestos, también conocidos como electro depósitos constituyen recubrimientos relativamente delgados e idóneos para usos decorativos y/o servicios de protección. Estos recubrimientos se adhieren firmemente al metal base e incorporan la consistencia necesaria al producto acabado, dándole a la superficie las propiedades físicas propias del metal depositado (Martínez et al., 2014).

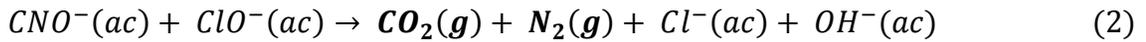
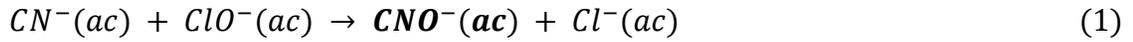
El proceso de la electrodeposición de metales consiste, en la descarga de un metal sobre un electrodo llamado cátodo, en contacto con una disolución-electrólito conteniendo primordialmente iones de ese metal, por el paso de la corriente eléctrica continua, al mismo tiempo que en otro electrodo denominado ánodo se produce la parcial disolución del metal. Generalmente la corriente eléctrica aplicada a los electrodos es alimentada por una fuente de corriente continua. El voltaje aplicado debe producir una circulación de corriente, la cual se expresa en Amperios [A].

1.1.4. Proceso de tratamiento de cianuro de las aguas residuales galvánicas

Los cianuros son descargados por varias industrias, particularmente en procesos metalúrgicos (extracción de oro y plata), chapado y acabados superficiales. Ellos son considerados entre los más compuestos peligrosos para el medio ambiente y su toxicidad es principalmente debido a su aptitud para liberar cianuros libres. Para esto razón, los procesos de tratamiento de aguas residuales de cianuro son usualmente relacionado con cianuros libres y cianuros de complejos metálicos no estables (Bastante & Gutiérrez, 2018).

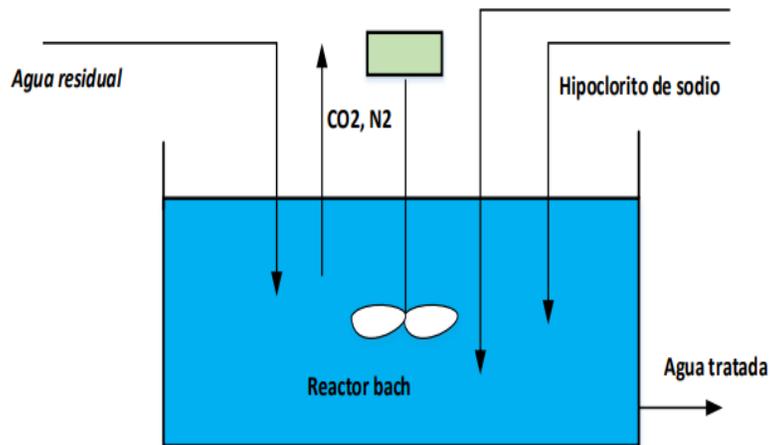
1.1.4.1. Oxidación mediante hipoclorito de sodio. Es el tratamiento más ampliamente utilizado y consiste en emplear hipoclorito de sodio, con el fin de oxidar el cianuro a cianatos y

posteriormente a dióxido de carbono y nitrógeno. La destrucción se realiza según la secuencia de reacciones:



Para asegurar que ocurra la reacción se debe operar a pH controlado de 10 a superior. En condiciones ácidas se podría formar el gas cianuro de hidrogeno (HCN), que al ser respirado por seres humanos es letal.

Figura 3
Diagrama de oxidación mediante hipoclorito de sodio.



Nota. Adaptado de Diagrama de oxidación mediante hipoclorito de sodio, (Bastante & Gutiérrez, 2018)

1.1.4.2. Proceso de oxidación química con cloro gaseoso. La clorinación alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro bajo condiciones alcalinas. Consiste en la adición directa de gas cloro a las aguas residuales de elevado pH.

Las reacciones que se producen son las siguientes en donde se observa en última instancia reacción (5), tal cual se da el desprendimiento dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N) (Bastante & Gutiérrez, 2018).

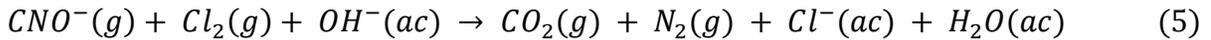
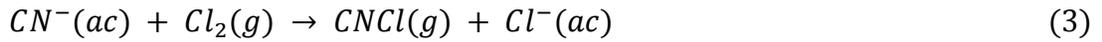
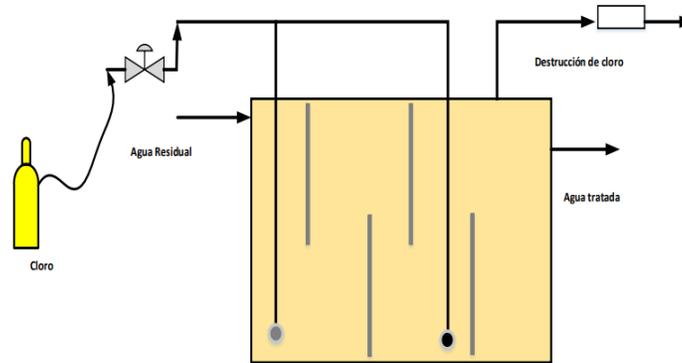


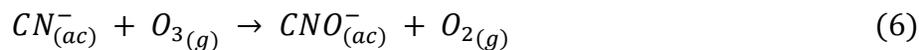
Figura 4
Proceso de oxidación química



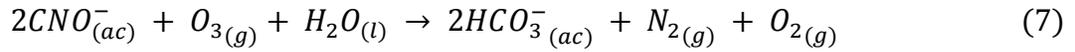
Nota. Adaptado de Diagrama de la oxidación mediante cloro, (Bastante & Gutiérrez, 2018).

1.1.4.3. Oxidación con Ozono. En soluciones alcalinas el ozono es uno de los más poderosos agentes oxidantes conocidos. La oxidación de cianuro con ozono es una reacción de dos pasos similares a cloración alcalina.

El cianuro es oxidado a cianato, y el ozono es reducido a oxígeno de acuerdo con la siguiente reacción (6).



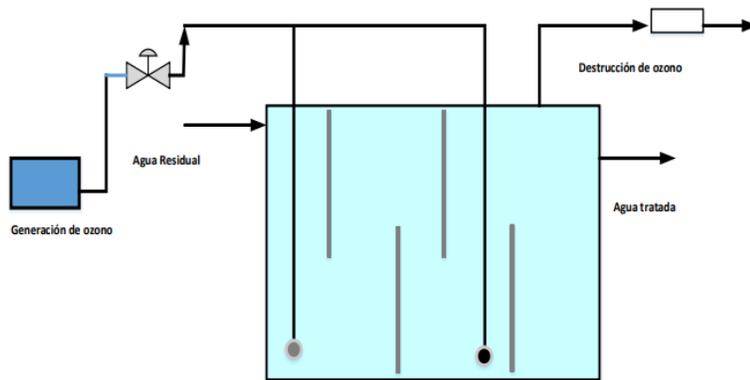
Luego el cianato es hidrolizado; en presencia de ozono en exceso de bicarbonato, nitrógeno y oxidado por la siguiente reacción (7):



La reacción es llevada a cabo en la gama de pH de 10 -12 donde la velocidad de reacción es relativamente constante. La temperatura no influye la velocidad de reacción significativamente. Los complejos de cianuro de sodio (NaCN), cobre (Cu), cadmio (Cd) y cinc (Zn) y plata (Ag) son fácilmente destruidos con ozono (Moya, 2010).

Figura 5.

Diagrama de la oxidación mediante ozono.

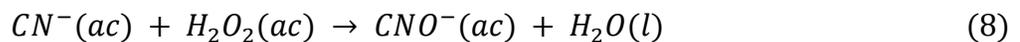


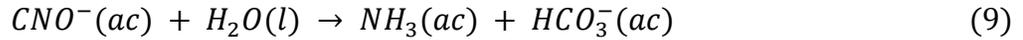
Nota. Adaptado de Diagrama de la oxidación mediante Ozono,

(Bastante & Gutiérrez, 2018).

1.1.4.4. Oxidación con peróxido de hidrogeno. El peróxido de hidrogeno proporciona otra alternativa para tratar aguas residuales que contienen cianuro. Siendo 8,5 – 10 es el intervalo de pH óptimo de la reacción.

El cianuro es oxidado a cianato y el peróxido de hidrógeno es reducido a agua mediante las siguientes ecuaciones (8) y (9). (Bastante & Gutiérrez, 2018).



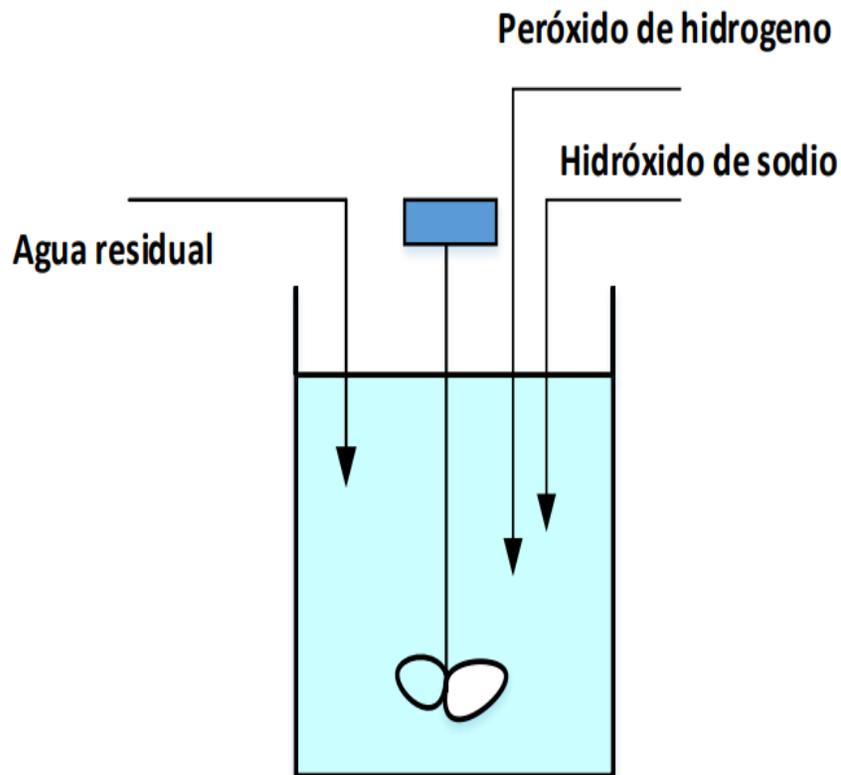


La velocidad de oxidación de cianuro depende de la concentración del peróxido de hidrogeno, concentración de cianuro y temperatura. La velocidad de reacción también se incrementa con la presencia de algunos metales que actúan como catalizadores, como el cobre.

El cianato no es más oxidado a dióxido de carbono y nitrógeno, pero es en cambio hidrolizado para formar iones amonio. Esta reacción es muy lenta conforme se incrementa el pH y se incrementa a medida que el pH disminuye (Bastante & Gutiérrez, 2018).

Figura 6.

Diagrama de oxidación mediante peróxido.



Nota. Adaptado de Diagrama de oxidación mediante peróxido,
(Jaszczak et al., 2017).

1.1.4.5. Oxidación Electroquímica. El proceso de cloración electroquímica fue desarrollado para evitar el uso de una fuente externa de gas cloro. La celda electroquímica usada en este proceso genera el gas cloro insitu. El cloruro de sodio es añadido a la solución de cianuro 1- 3% como la fuente de cloro. El gas cloro generado electroquímicamente in situ oxida anódicamente la especie de cianuro para formar (MCNO donde M es un metal tal como cobre, oro, cinc u otros).

La producción continua de hidróxido de sodio mantiene el pH elevado y proviene la formación de gas cloruro de cianógeno (CNCl). El gas cloro oxida más el MCNO a dióxido de carbono y nitrógeno de acuerdo con las siguientes ecuaciones (10), (11) y (12) (Yurramendi et al., 1994):

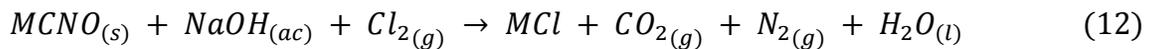
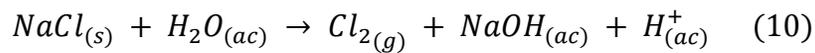
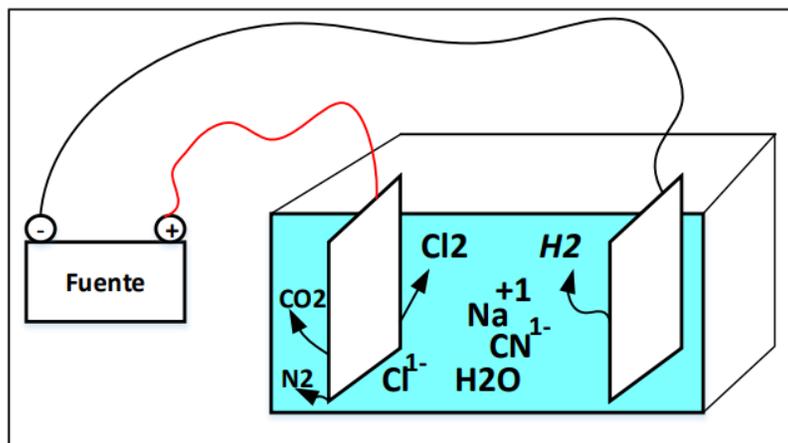


Figura 7.

Diagrama de oxidación mediante cloro producido in Situ.



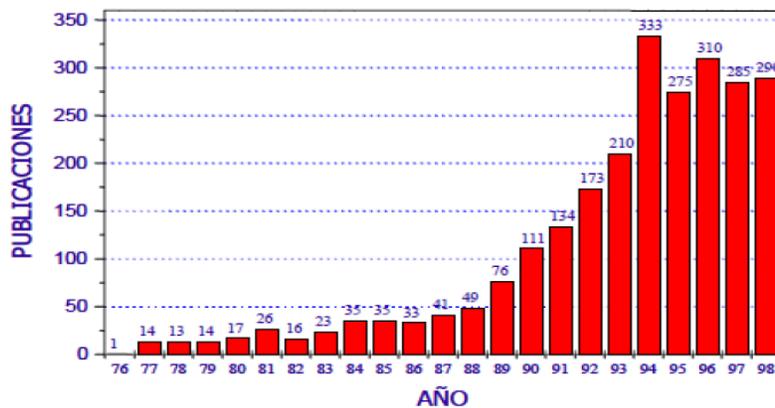
Nota. Adaptado de (Jaszczak et al., 2017).

1.1.4.6. Fotocatálisis heterogénea. Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO₂) como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional.

Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible (Acosta, 2009).

Como se muestra en la *figura 8*, muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.

Figura 8. *Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocátalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998.*



Nota. Adaptado de (Blanco, 2005)

La fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación TAO o PAO, conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes, generalmente radicales oxidrilos OH^\bullet .

Este radical oxidrilo (OH^\bullet) es el segundo oxidante fuerte después que el flúor, como se puede observar en la *tabla 1*.

Tabla 1

Potenciales de oxidación de diferentes especies

Especies Oxidativas	Poder de Oxidación (v)
Flúor	3.03
Radical oxidrilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrogeno	1.77
Ácido hipo bromoso	1.67
Dióxido de cloro	1.59
Ácido hipocloroso	1.50
Ácido hipoyodoso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09

Nota. Adaptado de (Chumbes & Ari, 2019)

Este proceso de fotodegradación basado en el uso de semiconductores contribuye a la formación de especies altamente oxidantes como lo es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el cual se encarga de mineralizar la materia orgánica hasta los productos deseados, dióxido de carbono

y agua (CO₂, H₂O). Este proceso es capaz de degradar los contaminantes hasta niveles de concentración aceptables según la legislación vigente para estos (Ramírez, 2013).

Además, la fotocatalisis heterogénea permite la degradación e incluso la mineralización de diversos compuestos orgánicos ya que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan ser tratados dentro de aguas residuales en las que aparecen muchos compuestos orgánicos, como se muestra en la *reacción (13)*.



La *reacción 13*, nos muestra la reacción global de la fotocatalisis heterogénea.

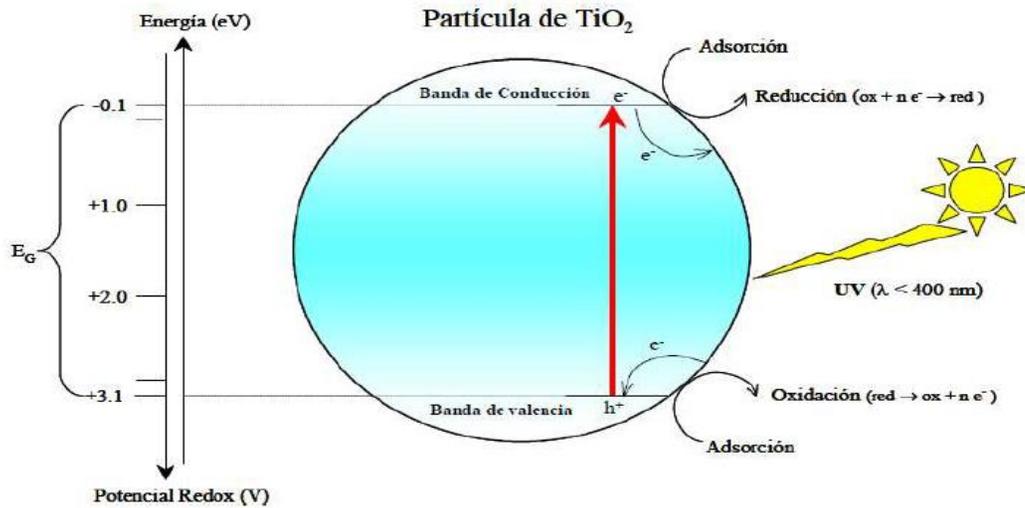
El catalizador es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a la separación energética existente entre la banda de valencia y la de conducción, ver *figura 9*.

En esta situación, tiene lugar una absorción de esos fotones y la creación en el seno del catalizador de pares electrón-hueco (e⁻ y h⁺), los cuales disocian en foto-electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. Los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción.

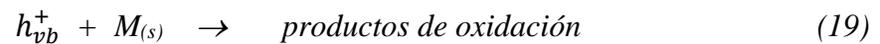
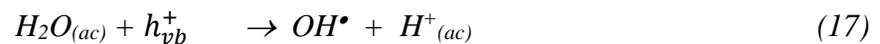
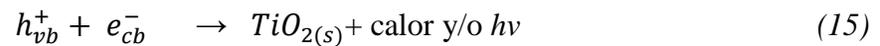
Como se puede observar en la *figura 9*, los huecos positivos (h⁺) permiten la formación de los radicales •OH, a partir de las moléculas de agua, y también la adsorción de la molécula orgánica iniciando su oxidación.

Figura 9.

Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2 .



Nota. Adaptado de (Ramírez, 2013).



M: molécula orgánica a degradar

Los electrones (e_{cb}^-) promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción, son removidos por el oxígeno (O_2), para producir el superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Esta remoción permite que los h^+ y los electrones generados no se recombinen y se pierda la actividad catalítica.



La presencia de oxígeno O_2 y agua H_2O son esenciales para la fotooxidación con dióxido de titanio (TiO_2). No se presenta ningún proceso de degradación en ausencia de ellos. Las especies oxidantes formadas (en especial los radicales hidroxilos) interactúan con la mayoría de las sustancias orgánicas. Por lo anteriormente mencionado se puede decir que los componentes necesarios para que la reacción de fotocátalisis tenga lugar son los siguientes:

- Un elemento a degradar.
- Un elemento oxidante. Este elemento puede ser oxígeno, peróxido de hidrógeno o aire.
- Un medio en el que tenga lugar el proceso.
- El catalizador (que como se ha indicado el más comúnmente utilizado es el TiO_2).
- Y finalmente es necesaria la fuente de luz UV que es la que da lugar a todo el proceso. Esta luz puede provenir tanto del sol como de lámparas que produzcan esta radiación efectiva.

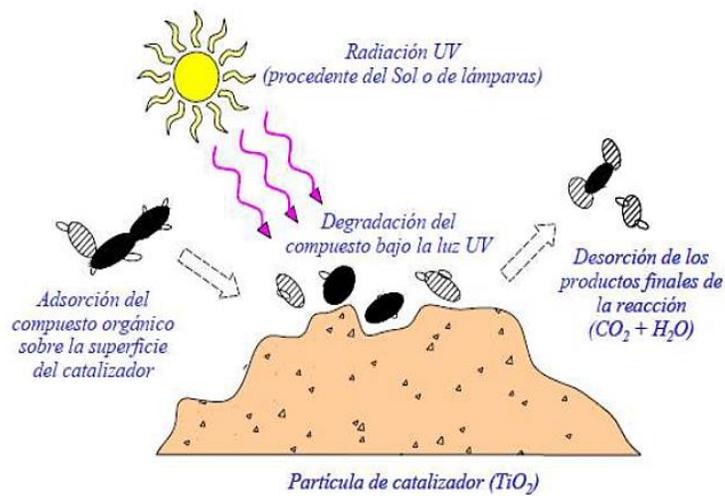
1.2. Mecanismo de reacción en la fotocátalisis heterogénea por excitación directa del semiconductor.

De manera similar a lo que sucede en las reacciones catalíticas heterogéneas clásicas, una reacción fotocatalítica heterogénea, se lleva a cabo en cinco pasos independientes, como muestra en la *figura 10* se puede observar el proceso de la fotocátalisis heterogénea.

1. Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.

2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación (activación fotónica)
4. Desorción de los productos.
5. Transferencia de los productos a la fase fluida.

Figura 10. *Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de dióxido de Titanio*



Nota. Adaptado de (Ramírez, 2013).

Las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea son las siguientes:

- Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas.
- El contaminante no se cambia de fase. Se elimina.
- La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de baja potencia.

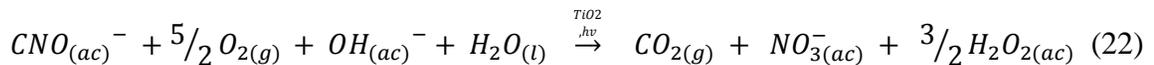
- Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables, dentro del rango adecuado para el tratamiento fotocatalítico.
- Los únicos compuestos químicos que requiere son dióxido de titanio (TiO₂) y el oxígeno (O₂) presente en el aire.
- Se puede combinar con otros tratamientos.

El cianuro libre no absorbe radiación solar en las longitudes de onda característica del espectro solar; es decir longitudes de onda superiores a 300 nm, la fotólisis no juega un papel importante en la degradación de estos compuestos.

En el proceso fotocatalítico, la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula del semiconductor, siendo la radiación solar la única fuente de energía empleada y el oxígeno disuelto el único oxidante. En este sentido, se ha demostrado que la oxidación fotocatalítica conduce a una transformación cuantitativa del cianuro a cianato, de acuerdo con la reacción (21) (Aguilar, 2015):



Debiendo señalarse que el cianato (CNO⁻), es un compuesto mil veces menos tóxico que el cianuro (CN⁻). Una vez lograda esta conversión, el cianato (CNO⁻) se oxida completamente y los productos finales son principalmente dióxido de carbono (CO₂) y ion nitrato (NO₃⁻) según la ecuación (22) (Aguilar, 2015):



1.3. Semiconductores

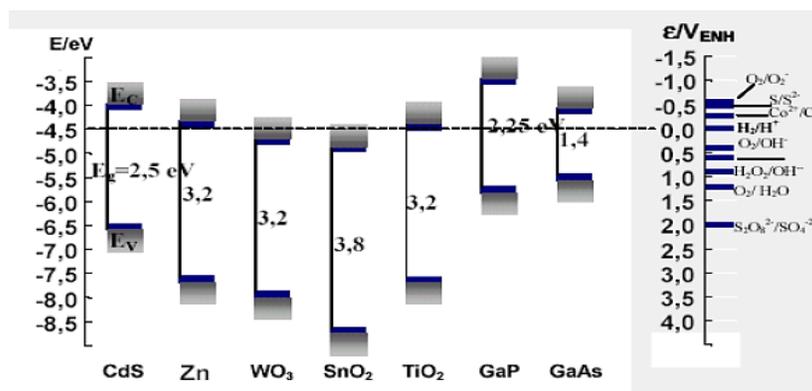
Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los

primeros vecinos, extendiéndose por toda la red creando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay 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 (Gil et al., 2003).

En la *figura 11* se muestran valores de E_g para varios semiconductores y de algunos pares redox.

Figura 11.

Valores de E_g para varios semiconductores y de algunos pares redox.



Nota. Adaptado de (Aguilar, 2015)

1.3.1. Dióxido de Titanio (TiO_2)

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

El dióxido de titanio (TiO_2) se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo los dos últimos los más efectivos en tratamientos de aguas residuales.

La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis.

El dióxido de titanio (TiO_2) producido por Degussa bajo el nombre comercial de P₂₅ es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad en procesos de fotocatalisis.

Sin embargo, posee un área superficial específica relativamente baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo (Blanco *et al.*, 2001).

1.4. Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO_2

La actividad óxido- reductora del proceso fotocatalítico, y por ende la eficiencia global del proceso como tal, se ve afectada por muchos parámetros. Entre ellos, cabe resaltar los siguientes (Guzmán & Castilla, 2012).

1.4.1. Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

1.4.2. pH

Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando dióxido de titanio (TiO_2) a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y

las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del dióxido de titanio (TiO₂) debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO₂ (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada.

1.4.3. Longitud de onda e intensidad de la luz

El dióxido de titanio (TiO₂) absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor par electrón-hueco. La radiación ultravioleta es la componente del espectro electromagnético situado entre los rayos X y la luz visible, el intervalo espectral de la radiación ultravioleta (UV) está definido entre los 100 y 400 nm y es invisible al ojo humano. Este es subdividido además en tres regiones: UV-A (onda larga) de 315 - 400nm, UV-B (onda media) de 280 -315nm, UV-C (onda corta) de 100 - 280nm (Vargas, 2018).

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocatalisis se emplean lámparas como fuente de luz. Los aspectos abordados incluyen estudios específicos de la degradación de muy diversos contaminantes, la caracterización de nuevos catalizadores, incluyendo TiO₂ en sus variantes, así como la investigación sobre aspectos fundamentales de la fotocatalisis. Las lámparas más empleadas son de mercurio (Hg), xenón (Xe) y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm, esencial para la excitación del catalizador.

1.4.4. El catalizador

Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio (TiO₂) puede estar en suspensión o inmovilizado.

1.4.5. Calidad del agua a tratar:

La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con TiO_2 . La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de destoxificación.

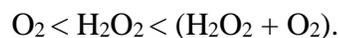
1.4.6. Diseño del reactor.

Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. influyen sobre el rendimiento final del mismo.

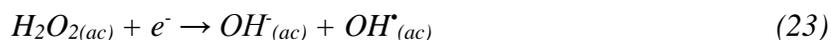
1.4.7. Aditivos.

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares e^- y h^+ .

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrogeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia:



El papel del peróxido de hidrogeno (H_2O_2) es múltiple; en el proceso de fotocátalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos radicales OH; además es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales OH adicionales.



1.5. Modelos Cinéticos

Se define al modelo cinético como un modelo basado en análisis de los cambios de velocidades que conduce a ecuaciones cinéticas que permiten estudiar el comportamiento del sistema correspondiente. Se ha observado que la velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocátalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). La isoterma de adsorción de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado por un sustrato. No existe interacción entre moléculas adsorbidas en posición adyacente y, por tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial (Ramírez, 2013).

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) sugiere que para que se inicie la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se encuentre en un equilibrio de adsorción- desorción entre la superficie del semiconductor y la fase fluida.

Así una vez establecido este equilibrio empieza la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra radicales.

El modelo cinético de *Langmuir – Hinshelwood* permite describir la cinética del proceso fotocatalítico (Corzo *et al*, 2012)

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (25)$$

Dónde:

r : representa la velocidad de reacción (rate).

K : constante de equilibrio de adsorción del sustrato (en este caso el cianuro libre en la solución) en la superficie del catalizador (TiO_2).

k es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales.

C la concentración del contaminante (cianuro libre).

t es el tiempo en minutos requerido para convertir C_0 en C .

La ecuación anterior la reordenamos para que se pueda ser linealizada de la siguiente forma (Gil et al., 2003).

$$-\frac{dt}{dC} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \left(\frac{1}{C} \right) \quad (26)$$

1.6. Reactores para fotocátalisis con luz ultravioleta artificial

Existen varios factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico, dado que la necesidad de utilizar un catalizador sólido complica el proceso al añadir otra fase al sistema. En un reactor es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor).

Además, hay que considerar los parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc.

Es evidente que todo proceso fotocatalítico requiere del diseño de un reactor eficiente.

Esta investigación se basa en la obtención de unas condiciones experimentales que permitan una adecuada reproducibilidad de resultados.

En el caso de procesos de fotocatalisis heterogénea los principales factores que se deben optimizar, en estos reactores, son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente de energía (habitualmente una lámpara UV) en el centro de un reactor anular, son los que dan mejores resultados.

Las investigaciones iniciales de los fundamentos de la foto degradación sensibilizada, se realizaron con reactores de lámparas UV; de esta manera se podrían controlar las condiciones experimentales, además de representar radiaciones continuas en longitudes de onda deseadas. El hecho de que las fuentes artificiales de luz, proporcionen radiación continuamente en las longitudes de onda deseadas, hace que en muchas ocasiones se prefiera esta fuente de luz a la solar (Ramírez, 2013).

1.6.1. Configuración de reactores fotocatalíticos

Se ha hecho énfasis que varios aspectos de diseño, optimización y operación de reactores fotoquímicos que no son usualmente considerados en el diseño de reactores químicos convencionales, deberían tomarse en cuenta para tener buenos resultados en el desempeño del proceso fotocatalítico.

Algunos de estos aspectos son:

- La selección de la fuente de radiación incluyendo el poder lumínico, la eficiencia de la fuente, la distribución espectral, la forma, las dimensiones, los requerimientos de mantenimiento y operación.
- El diseño de la geometría del reactor con respecto a la fuente de radiación.

- El diseño del dispositivo de radiación del reactor, incluyendo el tipo de reflectores a utilizar, los materiales de construcción, forma, dimensiones y procedimientos de limpieza.

1.6.2. Reactores para tratamiento de agua

Los reactores fotocatalíticos para el tratamiento de agua se pueden clasificar de acuerdo a sus características de diseño (Ortiz *et al*, 2009).

1.6.2.1. Estado del fotocatalizador. El fotocatalizador puede estar suspendido o adherido a un soporte:

- Reactores fotocatalíticos agitados (catalizador en suspensión).
- Reactores fotocatalíticos con el catalizador inmovilizado (fijado a un soporte).

1.6.2.2. Tipo de Iluminación. El tipo de irradiación es un asunto mayor en el diseño de fotoreactores. Los reactores pueden ser irradiados usando:

- *Lámparas de UV policromáticas.*
- *Luz Solar*

Los reactores iluminados por luz solar se dividen en dos categorías:

- a. Los reactores solares no concentrados.
- b. Los reactores solares los concentrados.

Los primeros emplean intensidades iguales o menores a la irradiación solar natural, mientras que los reactores solares concentrados utilizan intensidades de irradiación que superan la equivalente a la del sol.

1.6.2.3. Posición de la fuente de irradiación: La posición de la lámpara o fuente de irradiación es una característica distinguible de un reactor fotocatalítico. La posición de la lámpara determina diferentes configuraciones:

- Reactores con una fuente de luz inmersa.
- Reactores con una fuente de luz externa.
- Reactores con fuentes de luz distribuidas.

En los reactores con fuente inmersa, la lámpara se ubica dentro de la unidad. En los de fuente externa, las lámparas se colocan fuera del reactor. En los reactores con fuentes distribuidas, la irradiación es transportada de la fuente al reactor por medios ópticos, tales como reflectores o guías de luz (Ramírez, 2013).

1.6.3. Tipos de reactores fotocatalíticos

1.6.3.1. Reactores con recirculación. Se utilizan reactores con recirculación cuando la reacción que se lleva a cabo es autocatalítica, o cuando es necesario mantener una operación casi isotérmica o para promover cierta selectividad. En el caso de reacciones fotocatalíticas es necesario reactores con recirculación, para completar la mineralización de los contaminantes que requieren más de un solo paso por el reactor para alcanzar este nivel de transformación. El tanque de reciclo tiene por principal objetivo permitir la separación de volátiles y gases resultantes de la oxidación, principalmente dióxido de carbono (CO_2), a la vez que proporciona una adecuada flexibilidad operativa utilizando un inventario mínimo de recirculación.

De esta forma es posible someter al efluente a múltiples pasos por el reactor intensificado según sea la naturaleza menos refractaria del contaminante presente en el mismo.

1.6.3.2. Reactor de recirculación de geometría rectangular. Este reactor se utiliza para sistemas fotocatalíticos de tratamiento de aguas que contienen sales de hierro y agua oxigenada en

reacciones Foto-Fenton, para destruir contaminantes orgánicos en altas concentraciones (≥ 100 partes por millón).

1.6.3.3. Reactores con recirculación y sistema de aireación. Este tipo de reactor fotocatalítico, incluye la combinación de dos procesos: aireación y fotorreacción para la degradación. El sistema de aireación es del tipo eyector-difusor, a base de boquillas con diferentes conicidades, donde puede determinarse los diferentes perfiles de presión con respecto a la longitud de las boquillas. El sistema de aireación se acopla al reactor fotocatalítico que se compone de una distribución de 20 lámparas de luz UV en arreglo triangular colocadas en dos secciones y cuatro pasos, donde la reacción ocurre a condiciones atmosféricas.

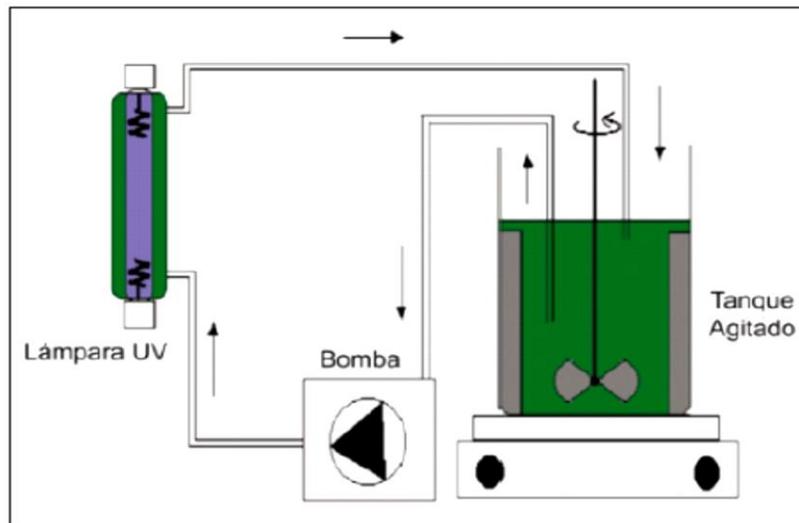
El sistema de aireación tipo eyector-difusor permite asegurar la saturación de aire de la mezcla de reacción, así como la disminución de los procesos difusivos por medio del tamaño de burbuja a través del difusor utilizando la misma energía de recirculación. La integración del sistema de aireación con el fotoreactor asegura una completa degradación de los compuestos aromáticos (Galicía, 2005).

1.6.3.4. Reactor de mezcla completa (CSTR). Un tipo de reactor de uso común en procesos industriales es un tanque con agitación que opera continuamente, que se conoce como reactor de tanque con agitación continua o reactor de retromezclado. Opera en estado estacionario y de modo que no existan gradientes de concentración ni temperatura debido a que su contenido debe ser lo más uniforme posible, se asume que la corriente de alimentación alcanza instantáneamente las propiedades de la mezcla reaccionante, se modela sin variaciones espaciales en la concentración, temperatura o velocidad de reacción en cualquier punto del reactor y a la salida del mismo.

Los reactores de tanque agitado pueden operar en discontinuo o en continuo. En un reactor discontinuo, los reactivos son introducidos al comienzo de la reacción y, después de que la temperatura y la presión alcancen un determinado nivel, se deja transcurrir la reacción durante el tiempo necesario para alcanzar el grado de transformación deseado. En un reactor discontinuo la composición de la mezcla reaccionante, y a veces la de temperatura, varía a lo largo del tiempo. Se trata de un modo de operación típicamente estacionario.

En la *figura 12*, se muestra un esquema de un reactor continuo de tanque agitado en el que los elementos principales son: el sistema de agitación, la tubería de alimentación de reactivos y la tubería de descarga de productos, la fuente de radiación, así como el elemento calefactor (hot plate) o refrigerante.

Figura 12. Esquema de un reactor continuo de tanque agitado.



Nota. Adaptado de (Ortiz *et al*, 2009).

1.6.3.5. Reactor anular con sistema de canastas (ASBR). Este reactor fue diseñado y probado en Chemical Reactor Engineering Center (CREC) de la Universidad de Western Ontario. El reactor fue patentado recientemente y utiliza una lámpara UV de 15 W o luz solar y opera en

forma muy simple, está basado en la optimización de los siguientes factores: dinámica del fluido, carga del fotocatalizador en una tela de fibra de vidrio, e iluminación del fotocatalizador.

Para realizar este propósito es necesario instalar los siguientes componentes:

- **Sistema de canastas.** Este sistema se basa en una placa metálica perforada que sostiene tela de vidrio previamente impregnada con óxido de titanio con el objeto de proveer un contacto controlado del agua contaminada con el fotocatalizador iluminado, a tela de vidrio fue sujeta a la placa perforada seleccionada el cual este diseño permite dirigir el patrón de flujo de agua.
- **Geometría de reactor anular:** Provee una iluminación uniforme de la tela de vidrio. La cual la luz ilumina directamente una parte de la tela y la parte de atrás es iluminada por los rayos que penetran el vidrio y por la luz dispersada en el reactor.
- **Reactor anular con doble iluminación:** Este sistema está formado por una suspensión de dióxido de titanio TiO_2 dentro de un reactor anular el cual es iluminado internamente usando luz ultravioleta y externamente por medio de luz directa o dispersa. Este sistema se ha utilizado para separar plomo de soluciones acuosas.
- **Reactores con colectores solares cilindro-parabólicos (PTCs):** los fotorreactores solares para descontaminación de aguas fueron diseñados para su uso en focos lineales de concentrador cilindro parabólicos. Los PTCs son de dos tipos:
 - ✓ Cilindro-parabólicos con seguimiento en un eje.
 - ✓ Cilindro-parabólicos con seguimiento en dos ejes.

Ambos se operaron en grandes plantas piloto (cientos de metros cuadrados de superficie colectora) y pueden considerarse las primeras etapas en la industrialización de los procesos fotocatalíticos.

Aunque los PTCs de seguimiento en un eje han demostrado ser los más convenientes (económicamente) para las aplicaciones térmicas, la utilización de PTCs con seguimientos en dos ejes, se han demostrado muy eficientes para el conocimiento exacto de la radiación que llega en cada momento al fotorreactor y permiten evaluar correctamente todos los demás parámetros relacionados con la fotocatalisis solar.

Esta exactitud, ha permitido la comparación con multitud de trabajos realizados con fotorreactores de laboratorio, donde el cálculo de la radiación incidente es mucho más sencillo, al trabajar con fuentes de radiación constante, y con sistemas muchos menores. También se ha podido reducir el número de variables a ensayar, al poder utilizar los conocimientos ya desarrollados por otros autores.

Los componentes básicos de un PTC para aplicaciones fotocatalíticas son: el concentrador reflectante, el tubo absorbedor (fotorreactor), el sistema de seguimiento y la estructura de soporte. De ellos de los dos últimos no ofrecen particularidad alguna en fotocatalisis, con respecto a las aplicaciones térmicas para los que fueron originalmente diseñados.

1.7. Parámetros limitantes de diseño

1.7.1. Disposición del catalizador

En el caso de procesos de fotocatalisis heterogénea los principales factores que se deben optimizar, en estos reactores, son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente de energía (habitualmente una lámpara UV) en el centro de un reactor anular, son los que dan mejores resultados, y de hecho prototipos comerciales, como el patentado por Nulite, se basan en este principio.

La disposición del catalizador dentro del reactor, así como el tipo de soporte inerte a utilizar, si no se quiere trabajar con suspensiones, es un aspecto todavía a desarrollar ya que existen múltiples propuestas y no hay una decisión sobre cuál sería más idónea. Se ha usado para ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales. Estos soportes pueden ser en forma de malla, reticulares, etc. (Heredia *et al*, 2012)

Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en comparación con uno en suspensión son claras: se evita la separación posterior al tratamiento, su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización y la resuspensión del sólido como paso previo del proceso. Las desventajas de la utilización de soportes dentro del reactor serían:

- La disminución de superficie de TiO_2 activada, en un determinado volumen de reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión.
- Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este efecto es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella.

Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción no aumenta al hacerlo el flujo de fotones.

Dificultades para conseguir una correcta iluminación, cuando la fuente de fotones no se sitúa en el interior del reactor. Esto es particularmente problemático cuando se pretende trabajar con radiación solar (Blanco *et al.*, 2001).

1.7.2. Concentración e iluminación del catalizador / diámetro del reactor

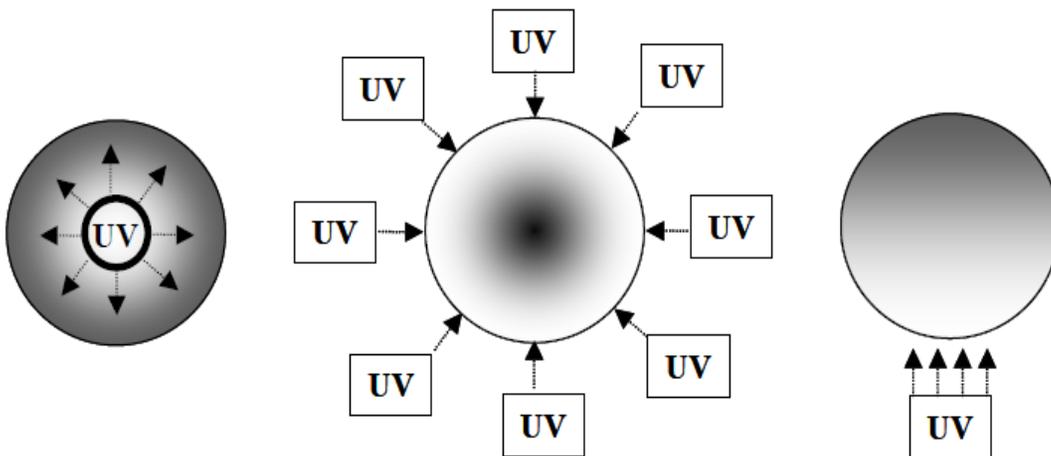
Según investigaciones previas aparecen multitud de estudios realizados sobre la influencia de la concentración del catalizador en la eficiencia del proceso. Los resultados son muy diferentes, pero de todos ellos se deduce que la forma en que la radiación incide sobre el

reactor y la longitud del camino óptico de ésta en su interior es fundamental para determinar la concentración óptima de catalizador, como se puede observar en la *figura 13*:

- Si la lámpara está en el interior de reactor y coaxial con éste, de la concentración de dióxido de titanio [TiO₂] para r_{\max} es muy alta (del orden de varios gramos por litro) si el camino óptico es corto (varios mm). En cambio, la concentración de dióxido de titanio [TiO₂] para r_{\max} es baja (cientos de mg por litro) si alcanza varios centímetros.
- Si la lámpara está en el exterior, pero el camino óptico es corto (1-2 cm máx.), r_{\max} se consigue con 1-2 g L⁻¹ de TiO₂.
- Si la lámpara está en el exterior (similar a lo que se produce en un reactor iluminado por radiación solar), pero el camino óptico alcanza varios centímetros, la concentración adecuada de catalizador es de unos cientos de miligramos por litro (Blanco, 2005)

Figura 13.

Efecto de “apantallamiento” en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua.



Nota. Adaptado de (Blanco, 2005)

En todos los casos anteriormente expuestos, se produce también un efecto de "apantallamiento", cuando la concentración de TiO_2 es muy alta. La velocidad de reacción disminuye debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine (Blanco, 2005).

Esto no deja de ser una aproximación, basada en los resultados obtenidos por diferentes autores. La intensidad de iluminación afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de TiO_2 . A mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de catalizador. Además, la dispersión y absorción de la luz provoca un descenso aproximadamente exponencial de la densidad fotónica, a lo largo del camino óptico recorrido dentro de una suspensión de catalizador. Por todo ello, se hace necesario determinar experimentalmente la concentración de catalizador óptima para cada tipo de reactor considerado con el objetivo de determinar, en el caso de procesos en fase acuosa, la concentración mínima a la que se obtiene la velocidad de reacción máxima.

En estrecha relación con la concentración de catalizador se encuentra otro parámetro importante de diseño, como es el caso de las dimensiones del reactor, ya que en cualquier proceso fotocatalítico se debe de garantizar que el máximo número posible de fotones útiles que llegan a dicho reactor es utilizado por el mismo, evitando que los fotones salgan sin interceptar una partícula objeto de absorción de radiación. En el caso de foto reactores tubulares, que normalmente van a ser los más frecuentes, este parámetro es el diámetro del reactor. La intensidad de iluminación afecta la relación entre velocidad de reacción y concentración catalizador/sensitizador. La dispersión y absorción de luz hace que la densidad del fotón disminuya casi exponencialmente a lo largo de su trayectoria dentro de la suspensión

del catalizador por lo que, a mayor intensidad de luz, mayor puede ser, en principio, la concentración del catalizador/sensitizador.

Cuando la concentración de catalizador/sensitizador es muy alta, un efecto “pantalla” produce excesiva opacidad en la solución, impidiendo a las partículas más lejanas ser iluminadas y reduciendo el rendimiento del sistema. Cuanto más baja es la concentración del catalizador/sensitizador, menos opaca es la suspensión. Un diámetro interior práctico para foto reactores tubulares debe ser optimizado para cualquier proceso específico teniendo en cuenta todos los factores relevantes.

Finalmente, en el caso de procesos heterogéneos en fase acuosa con el catalizador TiO_2 en suspensión, es importante diseñar el sistema evitando cualquier posible sedimentación del catalizador, lo que puede ocurrir en determinadas circunstancias si se alcanza un flujo laminar en alguna zona del circuito hidráulico. En este sentido, se debe de realizar el diseño teniendo en cuenta que el número Reynolds (Re) debe estar siempre por encima de 4000 para garantizar un caudal turbulento (Blanco et al., 2001).

1.7.3. Turbulencia

La forma en la que un fluido fluye a lo largo de una tubería puede dividirse en laminar y turbulento. En la primera las partículas fluyen de manera ordenada mientras que en la segunda se crean cambios bruscos de presión y velocidad que tienen por consecuencia el apareamiento de vórtices de diferentes escalas. Uno de los principales requerimientos del reactor tubular es que opere en la región turbulenta, esto es decir a números de Reynolds iguales o por encima de 4000 (Lainfiesta, 2009).

Ecuación del Número de Reynolds

$$Re = \frac{DV\rho}{\mu} \quad (27)$$

Donde:

Re: Número adimensional de Reynolds

ρ : Densidad del fluido

V: Velocidad del flujo

D: Diámetro de la tubería por la que fluye el fluido

μ : Viscosidad dinámica del fluido

Ya que las soluciones cianuradas son diluidas se pueden asumir las constantes del agua para densidad y viscosidad.

1.8. MARCO LEGAL

La actual normativa indica, el límite permisible en partes por millón (ppm) respecto al cianuro es 1 mg/L, corresponde según la normativa: Decreto Supremo N°010-2010-MINAM, que menciona los Límites máximos permisibles (LMP) para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicas, siendo aún vigentes desde la fecha de agosto del 2010, cuya fuente es el ministerio de Ambiente.

CAPÍTULO II

2. METODOLOGIA Y PARTE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología aplicada para la degradación de los componentes de cianuro en los efluentes líquidos del taller de galvanoplastia, mediante la luz ultravioleta (UV) generada por una lámpara de luz negra y el diseño experimental para determinar la influencia de las variables concentración de dióxido de titanio y tiempo de recirculación sobre la concentración final de cianuro luego del tratamiento.

2.1. Tipo de investigación

El desarrollo de la presente investigación corresponde a un estudio explicativo que consiste en estudiar el problema con mayor profundidad y entender el fenómeno de forma eficiente, para utilizar la investigación como una herramienta que guíe a la ampliación del tema en el futuro. El enfoque es de tipo cuantitativo, debido a que se recolectará y analizará mediante el diseño experimental realizado en las instalaciones de la empresa FAGSOL S.A.C.

2.2. Área de estudio

Medio ambiente e industria galvánica de la empresa FAGSOL.S.A.C.

2.3. Materiales, equipo y reactivos

2.3.1. Materiales

- 5 vasos de precipitado de 500mL.
- 5 vasos de precipitado de 250mL.
- 3 matraz de 1L.
- 4 pipeta de 10mL.
- 5 vaguetas de vidrio.
- 2 probetas de 500 mL.
- 2 probetas de 100 mL.
- 2 fiolas de 1L.
- 5 fiolas de 250 mL.
- 2 buretas de 100 mL.
- Papel filtro.

2.3.2. Reactivos

- Nitrato de plata p.a. (Merck Millipore)
- Dióxido de titanio (SigmaAldrich)
- Hidróxido de sodio (Merck Millipore)
- Yoduro de potasio (Merck Millipore)

2.3.3. Equipos

- 1 balanza digital (NAHITA- 5172) ± 0.01 .
- 1 termómetro digital (TP101: -50 a +300°C o -58 a +572°F) 1.5V.
- 1 cronómetro digital.
- 1 equipo Sun Sun CUV-136 36W de emisión UV.
- Equipo de fotocátalisis.
- Conductividad.

2.4. Ensayos

El sistema fotocatalítico fue diseñado con un reactor tipo de mezcla completa que consta de un tanque de almacenamiento de capacidad de 60 litros un flujómetro, cámara de emisión de UV, una bomba de recirculación y la válvula de salida de la muestra, como se puede observar en la *figura 14*.

Figura 14.

Equipo de tratamiento para efluentes por emisión de luz UV.

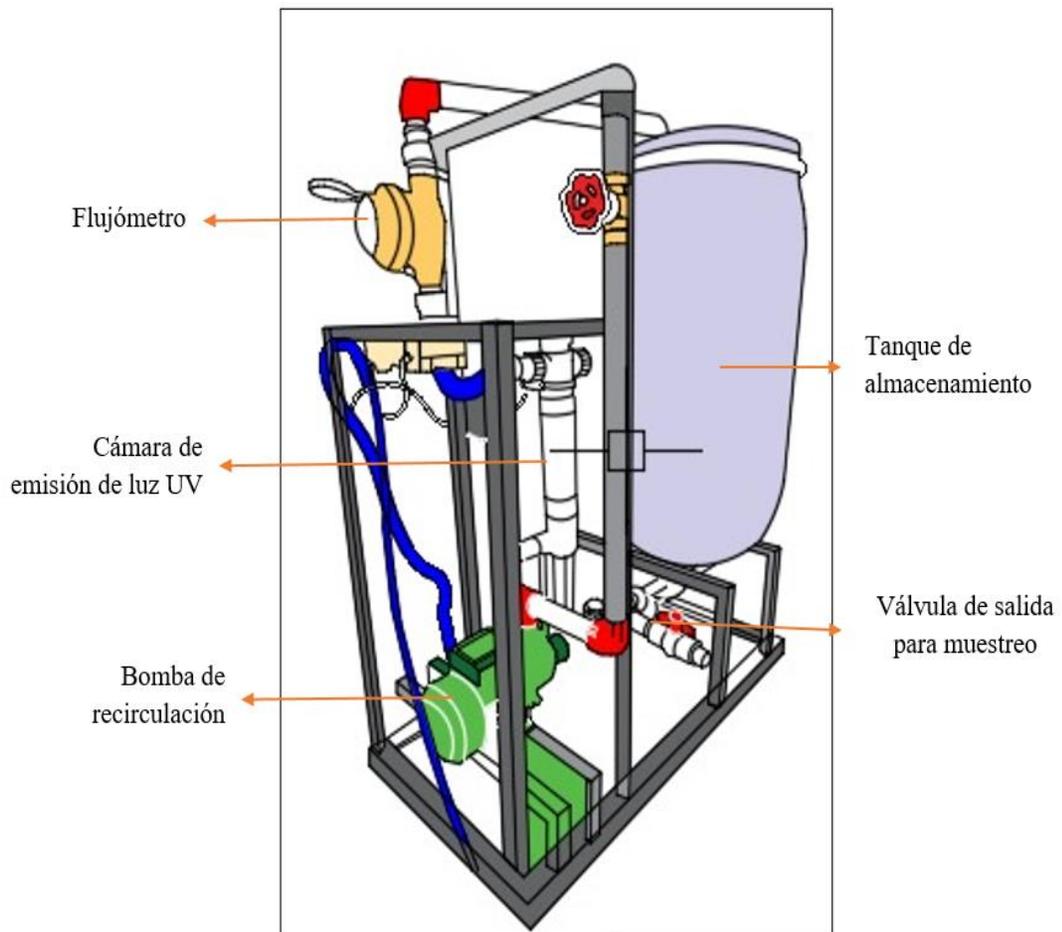


Nota: elaboración propia.

Este sistema de consiste en el tratamiento de los efluentes galvanizados, con incidencia de emisión de radiación ultra violeta (UV) el cual consta de la recirculación constante de la muestra; se trabajará con volumen de 20 litros de muestra mezclada con el catalizador de dióxido de titanio (TiO_2), aplicando como variable la concentración de dióxido de titanio TiO_2 y el tiempo de recirculación.

Figura 15.

Especificaciones del equipo.



Nota: Elaboración propia.

La *figura 15*, muestra el montaje del equipo. Cabe mencionar que, para el funcionamiento, el dióxido de titanio (TiO_2) que se añade a la muestra (efluentes de solución cianurada) debe mantenerse uniforme con la ayuda de la potencia establecida de la bomba de recirculación lo

cual permite un desplazamiento del dióxido de titanio así evitando gradientes de concentración.

2.5. Operacionalización de parámetros

2.5.1. Parámetro Independiente

- Tiempo de exposición a la luz UV (tiempo de recirculación).
- Concentración de Dióxido de titanio (TiO₂).

2.5.2. Parámetro Dependiente

- Concentración de Cianuro luego del tratamiento.

Tabla 2
Relación de Variables Identificadas.

Identificación de los parámetros del proceso			
Parámetros	Nombre	Símbolos	Categoría
Parámetros respuesta	Concentración de cianuro.	CN	F. Objetivo
Parámetros de estado o de control	1. Temperatura	T °C	Indicativa
	2. Alcalinidad	pH	Indicativa
	3. Radiación UV	μw/cm ²	Indicativa
	Parámetros controlables	-	-
Parámetros independientes	1. Concentración de dióxido de titanio.	TiO ₂ (mg/L)	Variable
	2. Tiempo de exposición o recirculación.	T (min)	Variable

Nota.: Elaboración propia.

2.6. Metodología

2.6.1. Ámbito de estudio

El procedimiento experimental del presente trabajo de investigación se realizó en las instalaciones del laboratorio de la empresa FAGSOL S.A.C. ubicada en el distrito de Socabaya, Provincia de Arequipa, departamento de Arequipa, Perú.

Figura 16.

Sistema satelital de la ubicación donde se desarrollará el proyecto.



Nota. Adaptado de Google Earth.

2.6.2. Volumen del muestreo

- **Caracterización:** Se recolectará un aproximado de 2 litros de muestra. (para determinar la concentración de cianuro y determinar los parámetros, pH, conductividad, temperatura, sólidos sedimentables).

- **Ensayos:** Se recogerá un total de 20 litros del efluente; para proceder a realizar el estudio del método de tratamiento con dióxido de titanio (TiO₂) y radiación UV.

2.6.3. Muestreo

El muestreo se realizó siguiendo el *Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales*, aprobado por la Resolución Jefatural N° 010-2016-ANA de la Autoridad Nacional del Agua del Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego (MINAGRI).

La muestra está constituida por los efluentes líquidos de la empresa “FAGSOL S.A.C”.

Se utilizó un bidón de plástico con capacidad de 200 litros aproximado para la recolección de los efluentes líquidos por el periodo de tres meses.

Luego de la recolección se tomará una muestra representativa de 20 litros lo cual se analizará por triplicado.

2.6.4. Tipo de muestreo

El muestreo utilizado para el estudio es de tipo aleatorio simple ya que se visitó varios días las instalaciones de la empresa “FAGSOL S.A.C.”, en un periodo de tiempo de tres meses, para recolectar muestras que permitieron determinar como factor de mayor importancia la concentración de Cianuro en sus efluentes líquidos.

2.6.5. Caracterización del efluente

La muestra recolectada se caracterizó fisicoquímicamente. Se determinó el color, pH, temperatura, conductividad, contenido de sólidos sedimentables, concentración de cianuro y el contenido de elementos traza del efluente mediante el método acreditado *Ensayo multielemental por ICP-OES digestión multi acida* los *Laboratorios Analíticos del Sur (LAS)*.

Tabla 3
Características físicas del efluente.

Características físicas – químicas
Color
Temperatura
<i>pH</i>
Conductividad
Sólidos sedimentables totales
Concentración de Cianuro (g/L)

Nota: Elaboración propia

2.6.5.1. Determinación de pH

Se utilizó un medidor de pH digital TVIRD (0.00-14.00 pH; ± 0.01) para la determinación del pH del efluente. Se introdujo el electrodo del instrumento considerando que la solución no sobrepase la línea de inmersión en las muestras y se anotó el valor estable de pH que proporciona el instrumento.

2.6.5.2. Determinación de la conductividad eléctrica (C.E.).

Se utilizó un Conductímetro TDS & EC (0 – 9999 uS/cm; $\pm 2 \%$) para la determinación de la conductividad eléctrica del efluente. Se introdujo el electrodo del instrumento considerando que la solución no sobrepase la línea de inmersión en las muestras. Se anotó el valor estable de conductividad en $\mu\text{S/cm}$ que proporciona el instrumento.

2.6.5.3. Determinación de sediméntales totales.

Mezclar la muestra original a fin de asegurar una distribución homogénea de sólidos suspendidos a través de todo el cuerpo del líquido. Colocar la muestra

bien mezclada en un cono Imhoff hasta la marca de 1 litro. Dejar sedimentar 45 minutos, una vez transcurrido este tiempo agitar suavemente los lados del cono con un agitador, mantener en reposo 15 minutos más y registrar el volumen de sólidos sedimentables del cono como mL/L. Si la materia sedimentable contiene bolsas de líquido y/o burbujas de aire entre partículas gruesas, evaluar el volumen de aquellas y restar del volumen de sólidos sedimentados.

Figura 17.

Determinación de Sedimentales de los efluentes.



Nota: Elaboración propia

2.6.5.4. Concentración de cianuro.

El análisis de determinación de la concentración de cianuro presente en los efluentes se realizó con el método *SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 4500-*

CN⁻ D, 20nd Ed. (2012). Titrimetric Method. Se verificó el pH de la muestra antes de la realización de ensayo, si el pH es menor a 12, agregar NaOH a 1 M hasta tener un pH de 12. Se midió 10 mL de muestra y se adicionó 1 mL de KI al 5 %. Luego se realizó la titulación con la solución de nitrato de plata (0,6522 g/L) hasta el cambio de color de transparente incoloro a amarillo opalescente. Se repitió el análisis en una muestra en blanco de agua destilada.

La concentración de cianuro se calculó con la ecuación 28:

$$C \text{ (mg CN}^{-}\text{/L)} = (A - B) \times 20 \quad (28)$$

Donde A son los mililitros de nitrato de plata empleados en titular 10 mL de la muestra problema y B los mililitros de nitrato de plata empleados en titular 10 mL de agua.

2.7. Diseño experimental

Se desarrolló seis corridas experimentales de acuerdo al diseño de experimentos; También se ejecutó tres replicas al ensayo original para poder tener mayor certeza de los resultados obtenidos.

La estadística aplicada se analizó base de ANOVA, haciendo uso del software Statgraphics Centurión 19® para la tabulación de los datos. El diseño aplicado en la experiencia es el “Diseño Composición Central (CCD)”.

El CCD es un modelo factorial 2^k con n_f corridas n_c corridas en el punto central representado por:

$$CCD = n_f + n_c \quad (29)$$

Donde:

Para n_f (número de corridas en el diseño k), se tiene $k = 2$, por los factores de variabilidad (Concentración de Dióxido de Titanio y tiempo de exposición), por lo que:

$$n_f = 2^k = 2^2 = 4 \quad (30)$$

Y se considera para puntos centrales $n_c = 2$

Por lo que, reemplazando en el diseño compuesto central, nos muestra que se tendrá 6 combinaciones en el diseño experimental.

$$CCD = n_f + n_c = 6 \quad (31)$$

La matriz del diseño experimental será:

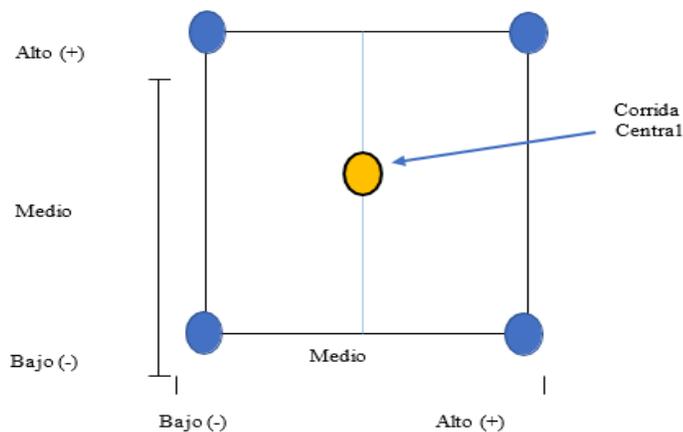
Dos 2 variables manipulables las cuales son evaluadas para encontrar la mejor condición que logre un mayor tratamiento de las aguas residuales con contenido de Cianuros. Las variables a manejar para el diseño serán:

- a) Concentración de Dióxido de Titanio (TiO_2)
- b) Tiempo de recirculación de los líquidos.

Se debe considerar los valores de referencia para escoger los niveles altos y mínimos para cada factor que participara.

Figura 18.

Diseño de niveles factoriales a desarrollar.



Nota: Elaboración propia.

Tabla 4

Combinaciones para un diseño 2^2

Experiencias	X ₁	X ₂
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0

Nota: elaboración propia.

La concentración de dióxido de titanio (TiO₂)

Teniendo en cuenta el diseño experimental del modelo de Gil Pavas (2005), la concentración de dióxido de titanio (TiO₂), la cual considero como un punto central de 0.5 g/L con un rango 20%

Figura 19. Pesado de Dióxido de Titanio



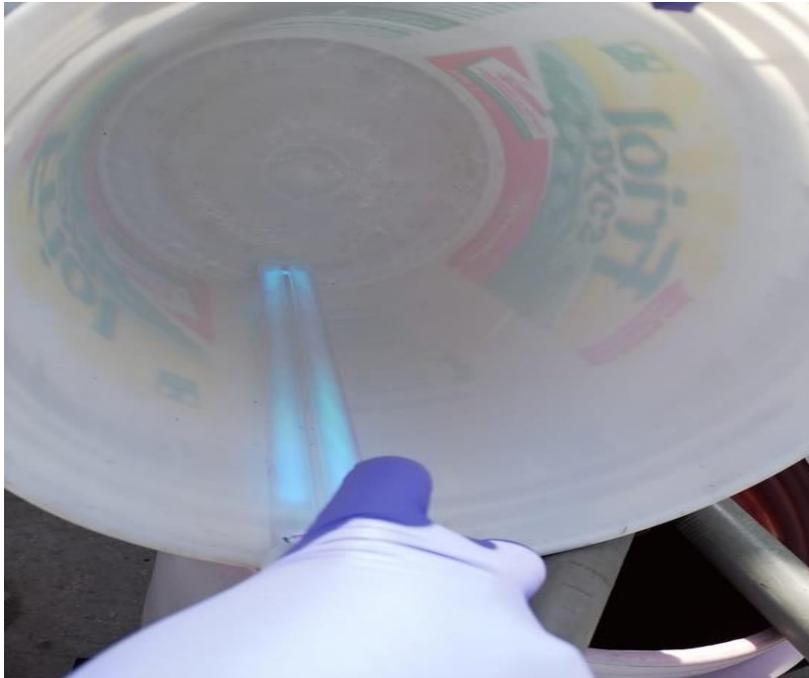
Nota: Elaboración Propia

Tiempo de exposición a la luz UV o tiempo de recirculación en el equipo.

El tiempo es una variable de vital importancia debido a que se debe asegurar que todo el volumen que se tenga almacenado pase por el sistema de tratamiento UV, esto quiere decir que para asegurar que todo el fluido paso se trabajara un total de 60 minutos que es un tiempo prudente en un sistema en continuo que invertiría la empresa para el tratamiento correspondiente.

Figura 20.

Prueba de funcionamiento de la lámpara de emisión de UV.



Nota: Elaboración Propia

Los valores de cada variable se obtuvieron tomando en cuenta los puntos centrales de los límites considerados y para evaluar la eficacia de los valores se trabajó con el 20% sobre y debajo del punto central como se muestra en la *tabla 5*.

Tabla 5

Valores de concentración de TiO_2 y tiempo de recirculación para la experimentación.

Variable	Punto bajo	Medio	Punto Alto
Concentración de TiO_2 (g/L)	0.4	0.5	0.6
Tiempo de exposición o de recirculación (min)	48	60	72

Nota: Elaboración Propia

Figura 21.

Toma de muestra en el equipo de trabajo.



Nota: Elaboración Propia

En la *figura 20*, se observa la recolección de las muestras de efluente.

Figura 22.

Muestreo de acuerdo a la experimentación



Nota: Elaboración Propia

Figura 23.

Pruebas de acuerdo al diseño experimental.



Nota: Elaboración Propia

En la *figura 22* y *23* se observa las muestras embotelladas listas para ser trasladadas al laboratorio.

Figura 24.

Solución cianurada con contenido de dióxido de titanio



Nota: Elaboración propia

*Tabla 6
Matriz Experimental.*

Nro.	Tiempo de exposición a la luz UV o recirculación en el equipo (min)	Concentración de TiO₂ (g/L)
1	48	0.4
2	48	0.6
3	72	0.4
4	72	0.6
5	60	0.5
6	60	0.5

Nota: Elaboración propia

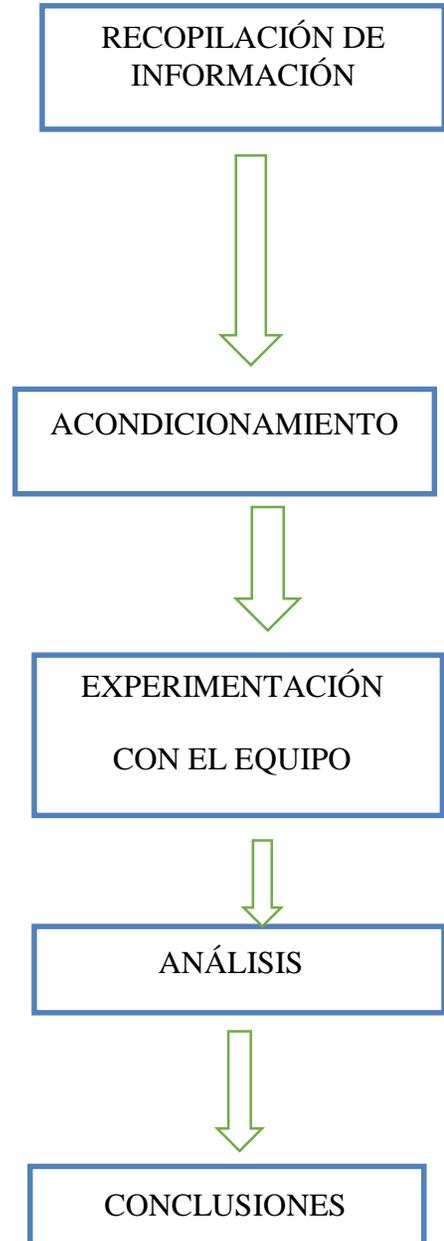
2.8. Criterios de procesamiento de la Información

Adquirir toda la base teórica pertinente para la investigación, tanto como información que involucre la técnica y método de trabajo del equipo de tratamiento por radiación UV, así como el proceso de cobreado en la empresa

Se acondicionó el área de trabajo y el equipo para desarrollar las pruebas experimentales.

Diseñar el experimento para encontrar la manera más eficiente del tratamiento de los efluentes para la degradación de cianuro.

Analizar los resultados y determinar la eficiencia del método propuesto.



2.9. Generación de los efluentes líquidos con contenido de cianuro.

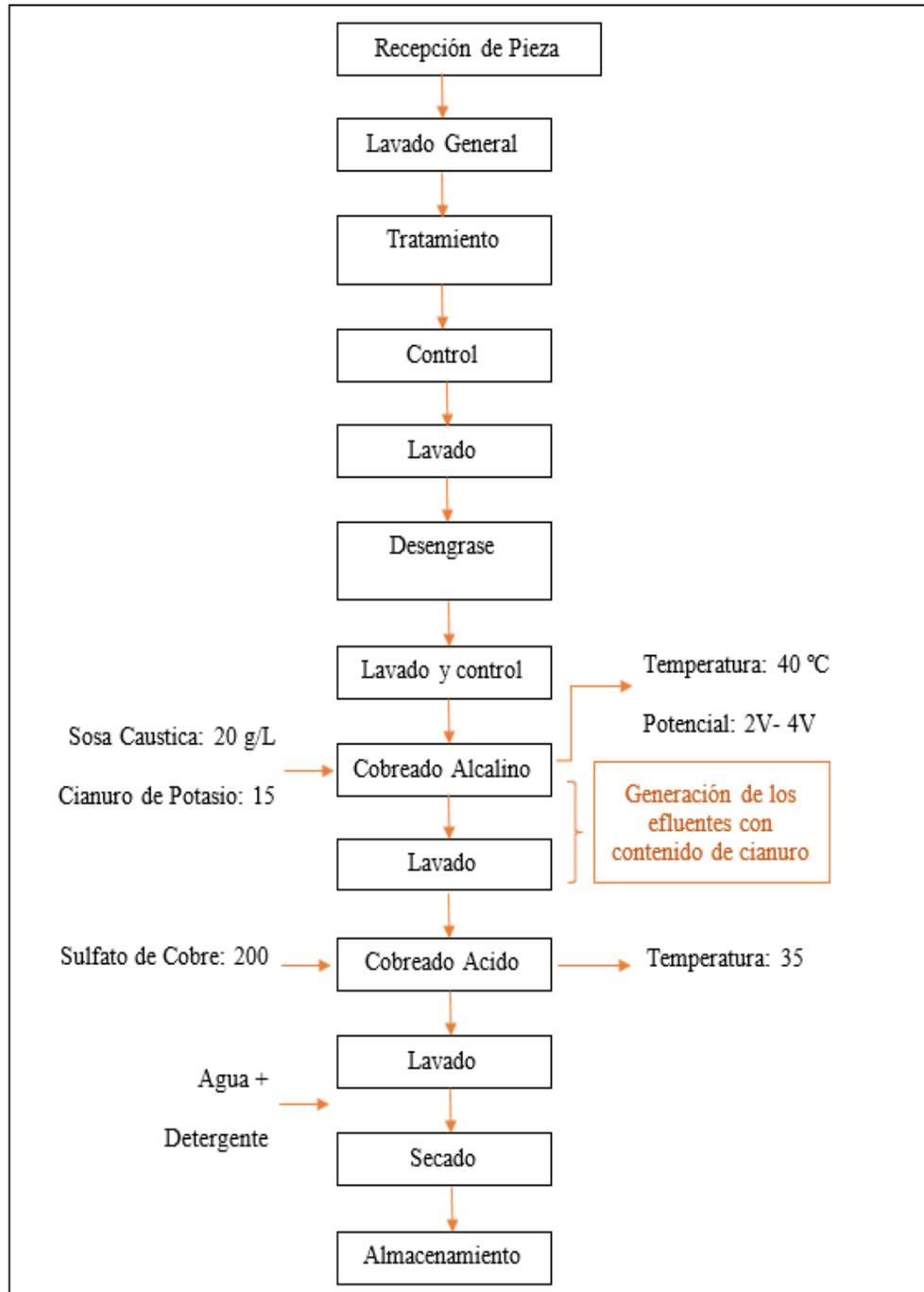
Los efluentes líquidos con contenido de cianuro se generan en las etapas de cobreado alcalino en el taller de la empresa FAGSOL S.A.C., debido a que la composición de la solución electrolítica es a base de Cianuro. La composición de la solución electrolítica es de:

- NaOH: 20 g/L
- KCN: 15 g/L
- CuCN: 200 g/L

Finalmente, al aplicar diferencia de potencial eléctrico es que se obtiene el depósito de cobre sobre la pieza a recubrir, y el hidróxido de sodio (NaOH) participa como un rectificador de pH, para mantener al complejo cianurado estable en solución. Por otro lado, una proporción de los efluentes que contienen cianuro se generan en el lavado (*Figura 25*).

Figura 25.

Proceso de galvanizado electrolítico al cobre del taller de recubrimiento metálicos de la empresa FAGSOL S.A.C.



Nota: Elaboración propia

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Generalidades

En el presente capítulo se presenta la discusión y el análisis de los resultados obtenidos del tratamiento de Cianuro por el método de Oxidación Avanzada.

3.2. Caracterización fisicoquímica de los efluentes líquidos

Se determinó las características físicas y químicas del efluente líquido como el color, temperatura, densidad, sólidos totales, conductividad, pH, concentración de cianuro y contenido de elementos del efluente.

Tabla 7

Valores de pH de la muestra con contenido de cianuro.

pH	Promedio	Desviación
12,0		
12,5	12,2	±0.3
12,0		

Nota: elaboración propia

Tabla 8

Valores de conductividad de la muestra con contenido de cianuro.

Conductividad $\mu\text{s}/\text{cm}$	Promedio	Desviación
4502		
4410	4412	± 89
4324		

Nota: elaboración propia

Tabla 9

Sólidos Sedimentables totales.

Sólidos totales (mL/L)	Promedio (mL/L)	Desviación
15,0		
18,0	16,5	$\pm 1,5$
16,5		

Nota: elaboración propia

Tabla 10

Concentración de cianuro en la muestra efluente de sistemas

Muestra	CN (g/L)	Desviación
0,69		
0,64	0,66	$\pm 0,03$
0,65		

Nota: elaboración propia

Tabla 11

Características físicas del efluente.

<i>Características físicas – químicas</i>	
<i>Color</i>	Transparente – anaranjado
<i>Temperatura</i>	18 °C
<i>pH</i>	12.2
<i>Conductividad</i>	4412 µs/cm
<i>Sólidos sedimentables totales</i>	16,5 mL/L
<i>Concentración de Cianuro (g/L)</i>	0,66 g/L

Nota: elaboración propia

Se puede concluir en la *tabla 10*, las características físico – químicas evaluadas en los efluentes que contiene cianuro, la temperatura es de 18°C, conductividad 4412 µs/cm, sólidos sedimentables totales 16,5 mL/L y Concentración de Cianuro 0,66 g/L.

El contenido de elementos traza del efluente (mediante el Ensayo multielemental por ICP-OES digestión multi acida) se muestra en la *Tabla 12*.

Tabla 12

Contenido de elementos en solución, determinado por el método de Ensayo multielemental por ICP-OES digestión multi acida.

Nro.	Metales totales	µg/L
1	Plata	0.167
2	Aluminio	106.95
3	Arsénico	27.524
4	Bario (Ba)	70.070
5	Berilio (Be)	0.061
6	Calcio (Ca)	251.05
7	Cadmio (Cd)	0.272
8	Cobalto (Co)	2.164
9	Cromo (Cr)	8.72
10	Cobre (Cu)	>50000
11	Hierro (Fe)	2681.7
12	Mercurio (Hg)	0.238
13	Potasio (K)	>50000
14	Magnesio (Mg)	0.345
15	Manganeso (Mn)	172.095
16	Molibdeno (Mo)	28.811
17	Sodio (Na)	150

Nro.	Metales totales	µg/L
18	Níquel (Ni)	141.555
19	Plomo (Pb)	6.570
20	Antimonio (Sb)	0.478
21	Selenio (Se)	<0.33
22	Torio (Th)	0.085
23	Titanio (Ti)	0.045
24	Uranio (U)	0.509
25	Vanadio (V)	6.174
26	Zinc (Zn)	198.59

Nota: elaboración propia

3.3. Resultados del diseño experimental

De acuerdo al diseño experimental, en la *tabla 13* se presenta los resultados de concentración final de CN⁻ obtenidos para cada corrida experimental.

Tabla 13

Matriz Experimental desarrollada con resultados de variable respuesta.

Nro.	Concentración de TiO₂ (g/L)	Tiempo de exposición o recirculación	Concentración de CN final (Corrida 1) (g/L)	Concentración de CN final (Corrida 2) (g/L)	Concentración de CN final (Corrida 3) (g/L)
1	0.4	48	0.41	0.45	0.38
2	0.6	48	0.49	0.47	0.36
3	0.4	72	0.1	0.07	0.08
4	0.6	72	0.11	0.13	0.09
5	0.5	60	0.44	0.45	0.48
6	0.5	60	0.48	0.49	0.49

Nota: Elaboración propia.

Esta Tabla 13 nos muestra la matriz y sus resultados después del ensayo con dióxido de titanio y luz UV a través del diseño experimental establecido.

3.3.1. Análisis de Varianza (ANOVA)

La tabla ANOVA (Tabla 14) particiona la variabilidad de Concentración de CN⁻ en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 1 efectos tienen una valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla 14
Análisis de Varianza para Concentración de CN

Fuente	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Concentración de TiO ₂	0.00213333	0.00213333	0.10	0.7565
B: Tiempo de recirculación	0.3267	0.3267	15.41	0.0020
AB	0.0	0.0	0.00	1.0000
Error total	0.254367	0.0211972		
Total (corr.)	0.596578			

Nota: obtenido de programa estadístico Statgraphics. Elaboración propia.

R-cuadrada = 57.3624 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 39.5967 %

Error estándar del est. = 0.145593

Error absoluto medio = 0.0962963

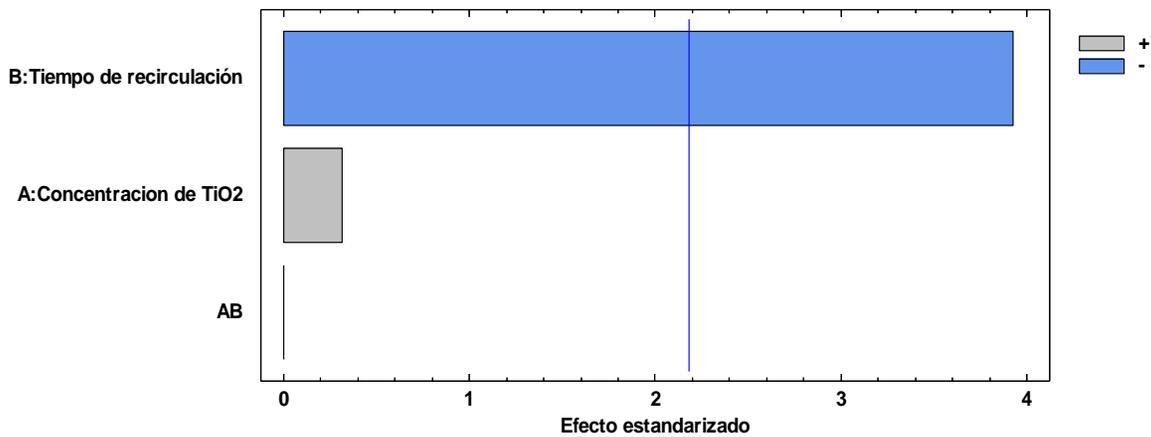
Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.191161

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 57.3624% de la variabilidad en Concentración de CN⁻. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 39.5967%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.145593. El error medio absoluto (MAE) de 0.0962963 es el valor promedio de los residuos. Debido a que el valor-P es menor que 5.0%, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5.0%.

El análisis de las variables independientes sobre la respuesta en función del diagrama de Pareto se muestra en la Figura 25, donde la variable independiente en estudio más influyente en el proceso de fotocatalisis es el tiempo de recirculación del efluente siendo inversamente proporcional con respecto a la variable respuesta. Lo mencionado anteriormente se debe a que un mayor tiempo de recirculación (72 min) facilita una mayor exposición del efluente a una concentración adecuada de catalizador (0.4 g/L) que permite una mayor degradación del cianuro, generando de esa manera el proceso de óxido-reducción a una velocidad de reacción conveniente.

Figura 26.

Diagrama de Pareto para la concentración de Cianuro.

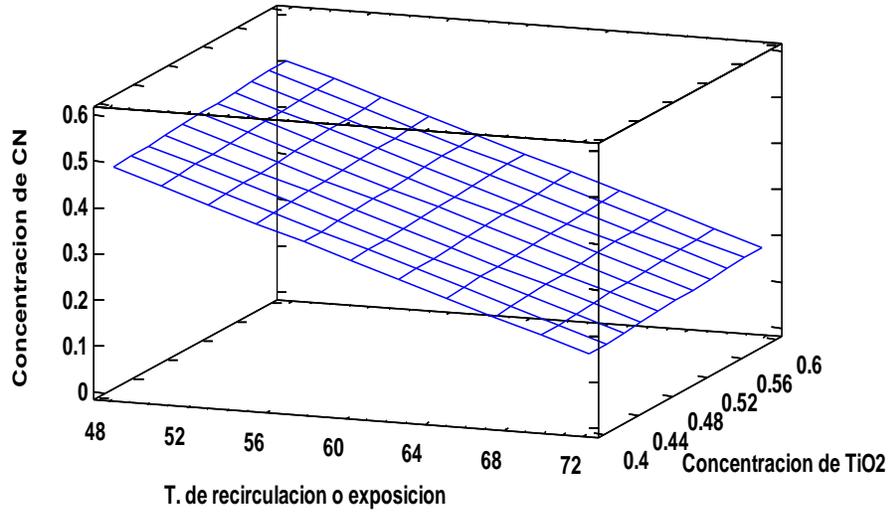


Nota: obtenido de programa estadístico Statgraphics. Elaboración propia.

En la Figura 26 se muestra el diagrama de superficie de respuesta que da a conocer la relación entre la concentración de TiO_2 y tiempo de exposición del efluente sobre la concentración final del cianuro. Se observa que al aumentar el tiempo de recirculación del efluente se reduce la concentración final de cianuro a una concentración de catalizador de 0.4 g/L, obteniéndose valores de $\approx 0.1 \text{ g CN}^-/\text{L}$.

Figura 27.

Diagrama de superficie de respuesta.

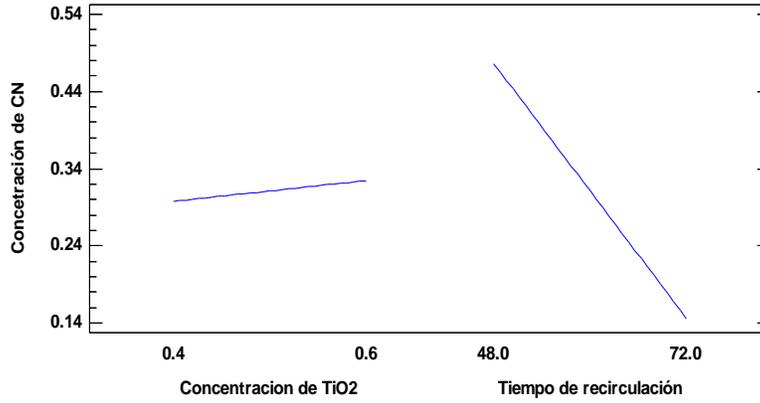


Nota: obtenido de programa estadístico Statgraphics. Elaboración propia.

La *Figura 27* muestra la disminución de la concentración de cianuro con respecto a la concentración de TiO_2 y el tiempo de exposición de manera independiente. Se observa que la concentración de CN^- disminuye cuando la concentración de TiO_2 es 0.4 g/L debido a que a mayor concentración de catalizador aumentará la turbidez, ya que a mayor cantidad de partículas dificultará la difusión de la radiación UV, y por lo tanto la degradación del contaminante. Por otro lado, se observa una mayor degradación del cianuro al aumentar el tiempo de exposición del efluente.

Figura 28.

Grafica de efectos principales para la concentración de Cianuro

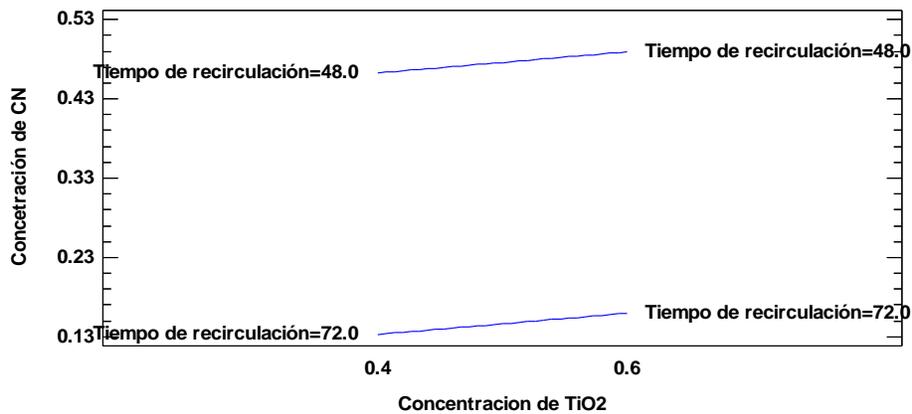


Nota: obtenido de programa estadístico Statgraphics. Elaboración propia.

La *Figura 28* muestra la interacción de la concentración de TiO_2 y el tiempo de recirculación para el efecto de la disminución de la concentración final de cianuro, concluyendo que no existe interacción entre ambas variables que favorezca la degradación del cianuro.

Figura 29.

Grafica de interacción de variables sobre la variable concentración de CN.



Nota: obtenido de programa estadístico Statgraphics. Elaboración propia.

3.3.2. Modelo Matemático

De acuerdo a la Tabla 14 se determinó los coeficientes de las variables independientes y de la interacción entre ellas para la obtención del modelo matemático. Representa el comportamiento de la concentración de CN⁻ con respecto a la concentración de TiO₂, el tiempo de exposición e interacción de concentración de TiO₂-Tiempo. El modelo matemático es:

$$\text{Concentración de CN} = 1.06944 + 0.133333 \cdot \text{Concentración de TiO}_2 - 0.01375 \cdot \text{Tiempo de recirculación} + 0.0 \cdot \text{Concentración de TiO}_2 \cdot \text{Tiempo de recirculación}$$

Tabla 15

Coefficientes para el armado del modelo matemático

<i>Coefficiente</i>	<i>Estimado</i>
Constante	1.06944
A: Concentración de TiO ₂	0.133333
B: Tiempo de exposición	-0.01375
AB	0.0

Nota: obtenido de programa estadístico Statgraphics. Elaboración propia.

3.3.3. Optimización del proceso

Según el análisis estadístico y los resultados obtenidos se determinó que las condiciones óptimas del proceso de fotocatalisis según las variables analizadas para obtener una mayor degradación de cianuro son la concentración de TiO₂ de 0.4 g/L en un tiempo de exposición de 72 minutos.

Meta: minimizar Concentración de Cianuro.

Valor óptimo = 0.132778

Tabla 16

Optimización de variables

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Optima</i>
Concentración de TiO ₂	0.4	0.6	0.4
Tiempo de exposición	48.0	72.0	72.0

Nota: Elaboración propia.

3.4. Determinación de la eficiencia del método de degradación del cianuro

La eficiencia se calculó en función a los resultados obtenidos, en primer lugar, se saca promedio de los resultados y en función a la concentración inicial de Cianuro se calcula el porcentaje de rendimiento del proceso propuesto.

$$EFICIENCIA = 100 - \frac{\text{Concentracion de CN final} \times 100}{\text{Concentracion inicial}} \quad (33)$$

Con la eficiencia podremos saber de acuerdo a las condiciones modificadas, o al manejo de las variables manipulables, cuál de las combinaciones experimentales es la que mejor resultado logra en cuanto a la reducción del agente contaminante, que en este caso es la concentración de Cianuro.

Tabla 17
Cálculo del eficiencia del método

Nro.	Concentración de TiO₂ (g/L)	Tiempo de recirculación (min)	Concentración de CN Inicial (g/l)	Concentración de CN final - Promedio (g/l)	Eficiencia (%)
1	0.4	48		0.41	37.9
2	0.6	48		0.44	33.3
3	0.4	72		0.08	87.9
4	0.6	72	0.66	0.11	83.3
5	0.5	60		0.46	30.3
6	0.5	60		0.49	25.3

Nota: Elaboración propia.

En la Tabla 16 se muestra los resultados obtenidos de la eficiencia del proceso de fotocatalisis, y se concluye que el mayor rendimiento (87.9%) se obtiene a la concentración de 0.4 g/L de TiO₂ y el tiempo de 72 minutos.

CONCLUSIONES

1. La muestra de efluente con contenido de cianuro tuvo una densidad de 1.101g/mL, un contenido de solidos sedimentables de 16.5 ml/L, una conductividad eléctrica de 4412 $\mu\text{s/cm}$, pH de 12.2 y una concentración de cianuro de 0.66 g/L.
2. El diseño experimental corresponde a un diseño factorial de 2^{K+2} con repetición de los puntos centrales, en donde se encontró que la combinación con mejor resultado es la de 0.4g/L a un tiempo de 72 min, y que la variable con mayor influencia sobre la variable respuesta es el tiempo de recirculación. A través de la experiencia se obtuvo el modelo matemático: Concentración de CN = $1.06944 + 0.133333 \times \text{Concentración de TiO}_2 - 0.01375 \times \text{Tiempo de recirculación} + 0.0 \times \text{Concentración de TiO}_2 \times \text{Tiempo de recirculación}$.
3. La mejor eficiencia fue obtenido a una concentración de 0.4g/L con un tiempo de 72 minutos, lográndose un 87.9% de degradación de Cianuro, por otro lado, a una concentración de 0.5 g/L de TiO₂ a 60 min se obtuvo un rendimiento menor de 25.3%.

RECOMENDACIONES

1. Debido a que se está trabajando con un equipo el cual posee la cámara de emisión de rayos UV, es recomendable extender o añadir una cámara más adicional para tener un mayor tiempo de exposición y activación de las partículas de dióxido de titanio para el tratamiento u oxidación de agentes químicos presentes, que en este caso vendría a ser el Cianuro.
2. Se recomienda medir las variables de consumo energético para realizar un cálculo de costos de tratamiento por el uso de luz UV artificial.
3. Es posible mejorar la eficiencia de la investigación si se modifica otras variables de operación, por lo que se recomienda hacer pruebas modificando valores de flujo, adición de un oxidantes como el peróxido de hidrogeno.
4. Se recomienda el uso o combinación de otros fotocatalizadores como el óxido de zinc, el sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, etc; para mejorar la degradación del cianuro.
5. Para evitar interacciones entre la luz y el fotocatalizador por la materia orgánica presente se recomienda un proceso previo de sedimentación o floculación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acosta, L. (2009). *Proceso fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales* [Universidad Carlos III de Madrid]. https://e-archivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/8256/PFC_Luis_Acosta_Garcia.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Aguilar, F. (2015). *Efecto del H₂O₂ y TiO₂ en el proceso de detoxificación por fotocatalisis heterogénea de los efluentes de la Empresa Cepromet Minera Porvenir S.A.C.* [Universidad Nacional de San Agustín]. <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/2578>
- Bastante, M., & Gutiérrez, D. (2018). *Reducción de concentración de cianuro mediante un sistema combinado de osmosis inversa-electroionización en aguas residuales de la industria galvanica* [Universidad Nacional del Callao]. [http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/3878/BASTANTE Y GUTIERREZ_PREGRADO_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/3878/BASTANTE_Y_GUTIERREZ_PREGRADO_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Blanco, J. (2005). El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. *Tecnologías Solares Para la Desinfección y Descontaminación de Agua (SOLARSAFEWATER)*. Blesa, M.A., Blanco, J., Eds.; *ByToner*, 277–301.
- Blanco, J., Rodríguez, S., Gasca, C., Bandala, E., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado da arte. *Solar Safe Water*, 277–297.
- Blesa, M. (2012). Una mirada al cianuro. *Hojitas de Conocimiento*, 5(Ambiente), 77–78. https://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/extras/hojitas_conocimiento/ambiente/77_78_blesa_cianuro.pdf

- Chávez, Á., Cristancho, D., & Ospina, É. (2009). Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica . *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 8, 39–50.
- Chumbes, M., & Ari, J. (2019). *Degradación Fotocatalítica de cianuro en efluentes de empresas mineras auríferas y argentíferas* [Universidad Nacional de San Agustín]. <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/9420/IQchyuma%26aracjl.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Corzo, A., & Vega, J. (2012). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(Cinética degradación catalítica oxidativa de colorantes), 60–68. <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/07/2012-lucionini.pdf>
- Gil, E., Cabrera, M., & Jaramillo, S. (2003). Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. *Revista Universidad EAFIT*, 39, 60–75. <https://www.redalyc.org/pdf/215/21513106.pdf>
- Guzmán, K., & Castilla, D. (2012). *Diseño, construcción y evaluación de un reactor fotocatalítico solar de placa plana para degradar ácido tereftálico* [Universidad de Cartagena]. <https://1library.co/document/qmjnd74q-diseno-construccion-evaluacion-reactor-fotocatalitico-degradar-acido-tereftalico.html>
- Jaszczak, E., Polkowska, Z., Narkowics, S., & Namiesnik, J. (2017). Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 15929–15948. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9081-7>

- Lainfiesta, D. (2009). *Diseño, construcción y evaluación de un reactor flujo pistón de forma helicoidal escala laboratorio* [Universidad de San Carlos de Guatemala].
http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_1119_Q.pdf
- Martínez, C., Mendoza, J., & Torres, A. (2014). *Propuesta de actualización de una planta piloto de galvanoplastia con un sistema automático*.
[https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/13177/1/Tesis galvanoplastia 19 DE MAYO DEL 2014.pdf](https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/13177/1/Tesis%20galvanoplastia%2019%20DE%20MAYO%20DEL%202014.pdf)
- Moya, L. (2010). *Estrategias experimentales para el mejoramiento de la calidad en la industria*.
- Ortiz, I., & Rodríguez, A. (2009). *Diseño Y Construcción de un reactor a escala de planta piloto para el tratamiento fotocatalítico de azul de Metileno y Cromo VI en aguas* [Universidad del Salvador].
https://ri.ues.edu.sv/id/eprint/2288/1/Diseño_y_construcción_de_un_reactor_a_escalade_planta_piloto_para_el_tratamiento_fotocatalítico_de_azul_de_metileno_y_cromo_vi_en_aguas.pdf
- Portillo, E. (2018). *Evaluación de propiedades fotocatalíticas de dióxido de titanio en la degradación de contaminantes orgánicos* [Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa].
<http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/8912/AMmepoe1.pdf?sequence=3&isAllowed=y>
- Quispealaya, F., & Zárate, O. (2020). *Tratamiento de los relaves con contenido de Cianuro por medio de la interacción de bacterias y compuestos inorgánicos en PLH Minera S.A.C. Planta opción Chala - Arequipa 2019*. Universidad Nacional del Centro del Perú.

- Ramírez, Y. (2013). *Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor tubular fotocatalítico (UV-A) para la degradación de desechos químicos orgánicos* [Universidad Tecnológica de Pereira (Colombia)]. <https://repositorio.utp.edu.co/server/api/core/bitstreams/48e71252-f513-44a5-a793-e80c193e7b56/content>
- Vargas, L. (2018). *Cultura organizacional y rotación de personal en una empresa de entretenimiento y juegos al azar, en el distrito de los Olivos, Lima 2018* [Universidad Privada del Norte]. [https://repositorio.upn.edu.pe/bitstream/handle/11537/21233/Vargas Carhuaricra%20Liliana Angelica.pdf?sequence=3&isAllowed=y](https://repositorio.upn.edu.pe/bitstream/handle/11537/21233/Vargas%20Carhuaricra%20Liliana%20Angelica.pdf?sequence=3&isAllowed=y)
- Yurramendi, L., Ipiñazar, E., Solozábal, R., Pavín, J., & Vieitez, J. (1994). Eliminación de cianuros presentes en efluentes industriales análisis y comparación de los diferentes procesos de tratamiento. *Ingeniería Química*, 306, 129–135. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4658422>
- Fagsol S.A.C, Recubrimientos Metálicos, 2018
- FAGSOL. (2019). Proceso de recubrimiento de cobre en medio alcalido sobre piezas de acero negro. Arequipa - Perú.
- Guarín Llanes, C. Y., & Mera Benavides, A. C. (2011). Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 79-88.

ANEXOS

Anexo 1: Fotografías

Figura 30.

Pruebas a evaluar.



Figura 31.

Calibración del radiómetro.



Figura 32.

Medida de la radiación.



Figura 33.

Pesado de reactivo nitrato de plata.



Figura 34.

Titulación de cianuro – nitrato de plata.



Anexo 2: Autorización



FAGSOL SAC
Factibilidad y Gestión de Soluciones en
Minería, construcción y medio ambiente

Permiso de autorización de la Empresa FAGSOL SAC

Arequipa, 23 de setiembre de 2022

La empresa **FAGSOL SAC** con R.U.C. N° 44008837, se compromete con el Sr. **AGUSTIN FELIX SAMATA MOLINA**, identificado con DNI: 76274255 y el Sr. **MILTON ARMANDO MARROQUIN CORDOVA**, identificado con DNI: 42288238, darles autorización para el uso de laboratorio de control de calidad en nuestra empresa para fines de desarrollo de su proyecto de investigación de tesis, la misma que solo puede ser utilizada para fines estrictamente académicos.

Declaramos conocer que el trabajo de tesis "ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE LA DEGRADACIÓN DE CIANURO POR LA APLICACIÓN DE TIO₂ Y RADIACION UV PRESENTES EN LOS EFLUENTES DE UNA EMPRESA GALVÁNICA DE COBREADO ALCALINO", será de público conocimiento a través del repositorio institucional de la universidad.

Cordialmente,

Nombres y apellidos del representante de la institución:	Ing. Rodolfo R. Pérez Méndez
D.N.I	44977007
Cargo que ocupa:	Gerente General de la empresa FAGSOL SAC

Ing. Rodolfo R. Pérez Méndez
Gerente General