

# Evaluación a nivel de laboratorio de un Sistema de Destrucción Fotocatalítico de Cianuros

Rosalina González Forero\* / Adier Iván Barrios Cicery\*\* /  
Juan Álvaro Gil Donato\*\*

## RESUMEN

Se realizaron ensayos de laboratorio de Oxidación Avanzada a través de Fotocatálisis en homogénea y heterogénea para el tratamiento de soluciones cianuradas elaboradas en laboratorio y para efluentes cianurados reales provenientes de diferentes sectores productivos, con el fin de determinar si el sistema reducía la concentración de cianuros en esas muestras. Las pruebas mostraron que fotocatalisis homogénea si reducía la concentración de cianuro de las muestras por debajo de la concentración máxima permisible para vertimientos, mientras que el heterogéneo no fue efectivo, donde la variable de operación que mayor influencia tiene es la dosis de peróxido.

**Palabras clave:** Fotocatálisis Homogénea, Fotocatálisis Heterogénea, Efluentes Cianurados

## LABORATORY ASSESSMENT OF A CYANIDES PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION SYSTEM

### ABSTRACT

Analysis of laboratory of Advanced Oxidation through Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis for the treatment of cyanides solutions elaborated in laboratory and cyanides waste water, coming from different productive sectors, were carried out in order to determine if the system reduced the concentration of cyanides in those samples. The tests showed that homogeneous Photocatalysis reduced the concentration of cyanide of the samples below the permissible maximum concentration for waste water, while the heterogeneous one was not effective, where the operation variable with higher influence is the dose of peroxide.

**Key words:** Homogeneous Photo catalysis, Heterogeneous Photo catalysis, Cyanides Waste Water

\* Ingeniera Química Universidad Nacional de Colombia. Maestría en Tecnologías Educativas. Tecnológico de Monterrey. Profesora de Ingeniería Ambiental y Sanitaria Universidad de La Salle.

\*\* Ingenieros Ambientales y Sanitarios Universidad de La Salle.

Fecha de envío: 2 de marzo de 2007

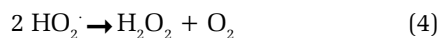
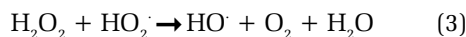
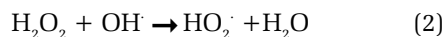
Fecha de aceptación: 9 de abril de 2007

## MARCO TEÓRICO

**Fotocatálisis Homogénea:** sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; como lo menciona González y Braun (1996), la combinación de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno ocasionan que del segundo se rompa el enlace O-O por la acción de la radiación para formar dos radicales hidroxilo.



A continuación el radical OH<sup>·</sup> puede atacar al peróxido de hidrógeno dando lugar la secuencia siguiente. Al mismo tiempo, cuando compuestos orgánicos están presentes en el medio, se inician las reacciones de oxidación de éstos con los diferentes radicales formados.

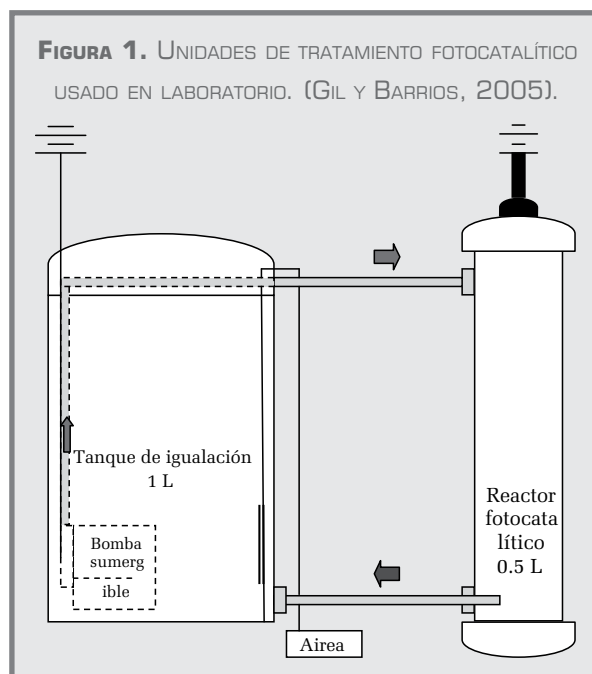


El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas entre las que se encuentran, que es un oxidante comercialmente muy accesible, térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar. Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del O<sub>3</sub>. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 254 nm, se necesitan altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

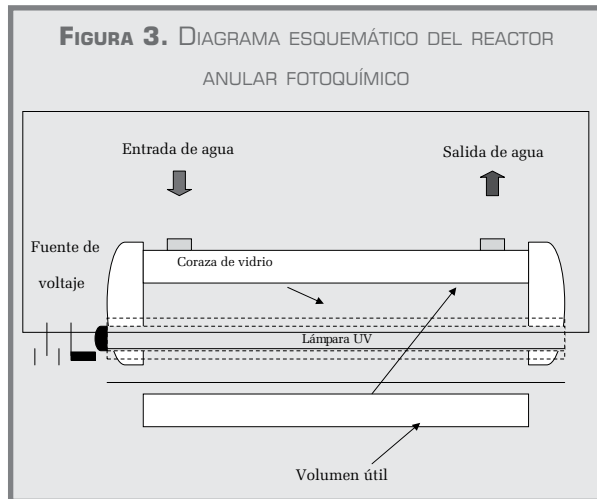
**Fotocatálisis heterogénea:** es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, llamado fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha, donde en la región interfacial entre sólido

excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. En el ensayo realizado se utilizó como catalizador el TiO<sub>2</sub>, ya que presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A); lo anterior según las sugerencias de PSA-CIEMAT (2001).

## ESQUEMA DE LABORATORIO



El sistema elegido para los experimentos fue el de un reactor fotoquímico tipo anular (Ver figuras 1, 2 y 3) que consiste de una cámara cilíndrica de una longitud determinada, cerrada por los extremos, dotada de una entrada y una salida para el agua y de un tubo de vidrio que la atraviesa de extremo a extremo por su eje central, el cuál resguarda una lámpara ultravioleta de mercurio de baja presión conectada a su correspondiente sistema eléctrico.



### ENSAYOS REALIZADOS

Se definieron como variables la concentración de cianuro inicial, el tiempo de reacción, la concentración de cianuro a cierto tiempo de reacción, DQO y dosis de oxidante o de catalizador. Se aplicó el tratamiento en el reactor fotoquímico dotado de una lámpara UV germicida ( $\lambda=254\text{nm}$ ), y en un tanque de igualación de 1L las soluciones de 1, 10, 100 y 500 mg CN/L elaboradas en laboratorio con concentraciones cercanas a los valores típicos de vertimientos del sector de la

galvanotecnia y en muestras de tres efluentes cianurados del sector galvánico. La concentración de cianuro se siguió empleando el método 4500 CN C. de los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales *Standard Methods* 2000.

La secuencia seguida para los experimentos fue la siguiente: determinación de la concentración inicial de la solución de cianuro a tratar, añadido de un litro (1 L) de la solución a tratar al tanque de igualación del reactor, aplicación una cantidad determinada de oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% en el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o de catalizador ( $\text{TiO}_2$  anatasa industrial en el tratamiento de fotocatalisis heterogénea), inicio de circulación de la mezcla y extracción de alícuotas cumplido un tiempo de reacción determinado y determinación de la concentración de cianuro, hasta un tiempo en el que ésta esté por debajo de la norma de vertimiento o hasta la estabilización de la concentración. Una vez cumplidos estos pasos, se repitieron los experimentos con otras dosis de oxidante o de catalizador y se observó la degradación de concentración de cianuro a través del tiempo.

### ENSAYOS

1. Veintiún (21) experimentos de tratamiento con el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  – Soluciones preparadas en el laboratorio (Tabla 1).

**TABLA 1. RELACIONES CONCENTRACIÓN DE  $\text{CN}^-$  Y DOSIS DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  AL 30% P/P**

CONCENTRACIÓN DE $\text{CN}^-$ (mg/L)	Dosis de $\text{H}_2\text{O}_2$ al 30% p/p estudiadas (mL)
500	0, 30, 40
100	0, 0.3, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70
10	0, 1, 4, 12, 16, 25, 30, 40
1	0

2. Nueve (9) experimentos de tratamiento con el sistema UV/TiO<sub>2</sub> – Soluciones preparadas en el laboratorio (Tabla 2).

**TABLA 2** RELACIONES CONCENTRACIÓN DE CN<sup>-</sup> Y DOSIS DE TiO<sub>2</sub>

CONCENTRACIÓN DE CN <sup>-</sup> (mg/L)	Dosis de TiO <sub>2</sub> empleadas (gr)
500	0.10
100	0.10, 0.20, 0.50, 0.80, 1.00
12	0.10, 1.00
1	0.10

3. Muestras provenientes de empresas del sector de la galvanotecnia. Se trataron tres efluentes industriales, de los cuáles se trataron tres muestras para cada uno.

## RESULTADOS

Para las soluciones de cianuro preparadas en laboratorio se encontró que el sistema de fotocátalisis homogénea reduce la concentración de cianuro de las muestras por debajo de la concentración máxima permisible para vertimientos en un intervalo de tiempo comprendido entre 1 ½ y 3 horas para dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en peso superiores a 10 mL. Los resultados se resumen en la Tabla 3. La eficiencia está comprendida entre el 90 y 100%.

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de tratamiento de tres efluentes cianurados galvánicos, de los cuales se trataron tres muestras de cada uno.

**TABLA 3.** RESULTADOS DE ENSAYOS CON FOTOCÁTALISIS HOMOGÉNEA PARA SOLUCIONES PREPARADAS EN LABORATORIO

Concentración de cianuro inicial (mg CN <sup>-</sup> /L)	Dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30% efectivas (mL)	Intervalo de tiempo gastado para reducir la concentración de CN <sup>-</sup> por debajo del máxima permisible para vertimientos (minutos)
1	1	30
10	10,12,16,20,25,30,40	90-180
100	10,20,30,40,50,60,70,80	90-180
500	30,40,100	60-90

**TABLA 4.** RESULTADOS DE ENSAYOS CON FOTOCÁTALISIS HOMOGÉNEA PARA EFLUENTES INDUSTRIALES

	EFLUENTE 1			EFLUENTE 2			EFLUENTE 3		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
<b>DQO</b>	<b>198 mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>181 mgO<sub>2</sub>/L</b>	<b>238 mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>222 mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>315 mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>120 mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>98 mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>70 mg O<sub>2</sub>/L</b>	<b>125 mg O<sub>2</sub>/L</b>
<b>Tiempo (horas)</b>	<b>Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%</b>								
	<b>80 ml</b>	<b>100 ml</b>	<b>100 ml</b>	<b>100 ml</b>	<b>100 ml</b>	<b>100 ml</b>	<b>80 ml</b>	<b>100 ml</b>	<b>100 ml</b>
0	44,67	111,00	348,00	961,00	225,33	139,93	481,00	268,41	321,89
2	12,00	6,00	14,35	565,00	150,33	1,59	34,67	3,67	43,33
5	2,00	0,00	12,97	25,67	32,33	0,00	1,00	1,00	1,00

Los ensayos con fotocatalisis heterogénea arrojaron resultados insatisfactorios, presentándose eficiencias de remoción comprendidas entre el 0 y el 20% de la concentración inicial, debido a que se empleó un tipo de lámpara que no producía la energía de excitación requerida por el semiconductor ( $\lambda=280$  y  $310$  nm) y se empleó una formulación de  $\text{TiO}_2$  distinta a las empleadas por trabajos anteriores. En general, se emplearon dosis comprendidas entre 0 y 1000 mg de  $\text{TiO}_2$ .

## CONCLUSIONES

El proceso fotocatalítico UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  es efectivo para el tratamiento de efluentes cianurados, con la configuración del sistema empleada en esta investigación, mientras que el proceso fotocatalítico heterogéneo no es efectivo para el tratamiento de efluentes cianurados, con la configuración del sistema empleada en esta investigación, de acuerdo a los datos de degradación obtenidos.

Con el proceso fotocatalítico UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  se han obtenido reducciones en la concentración de cianuro de soluciones preparadas en laboratorio y en efluentes industriales del sector galvanico comprendidas entre el 90 y el 100%.

La variable de operación que mayor influencia tiene en el tratamiento fotocatalítico homogéneo es la dosis de peróxido. Al aumentar dicha variable, se consigue mayor reducción de cianuro y en menor tiempo. A un valor de la DQO mayor se presenta una menor eficiencia de remoción de cianuro, debido a las exigencias de la materia oxidable presente en los efluentes tratados.

Para los casos en los que no se alcanzó la reducción de la concentración de cianuro por debajo de la norma de vertimiento en el caso de los efluentes industriales, se requiere de una mayor dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% para que el tiempo de tratamiento no se incremente por un tiempo superior a cinco horas.

## BIBLIOGRAFÍA

Barrios A. y Donato, A. "Evaluación a nivel de laboratorio del sistema de destrucción fotocatalítica de cianuros". Trabajo de Grado. Ingeniería Ambiental y Sanitaria, 2005.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000.

González, M. y Braun, A. *Journal Photochemical Photobiology* 95, (1996): 67 – 72.

Plataforma Solar de Almería-Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas PSA-CIEMAT. *Recent research and environmental issues*. Madrid (España): Editorial CIEMAT, 2001.