# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

# FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIAL

# REMOCIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE DE UN AGUA SINTÉTICA QUE SIMULA EFLUENTES LÍQUIDOS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE ORO

DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES PARA LA REMOCIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE DE UN AGUA SINTÉTICA QUE SIMULA EFLUENTES LÍQUIDOS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE ORO MEDIANTE UN PROCESO FOTOCATALÍTICO CON RADIACIÓN UV Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

IVANNA MARINA GARZÓN CASANOVA

ivanna.garzon@epn.edu.ec

DIRECTOR: PAUL ERNESTO VARGAS JENTZSCH

paul.vargas@epn.edu.ec

Quito, septiembre 2022

#### CERTIFICACIONES

Yo, IVANNA MARINA GARZÓN CASANOVA declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

IVANNA GARZÓN

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por IVANNA MARINA GARZÓN CASANOVA, bajo mi supervisión.

PAUL VARGAS JENTZSCH DIRECTOR

# DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

IVANNA GARZÓN CASANOVA PAUL VARGAS JENTZSCH

# DEDICATORIA

Dedico este proyecto a Dios por guiarme y darme la fortaleza necesaria para culminar esta etapa a pesar de las dificultades y obstáculos presentados en el camino.

A mis padres por brindarme todo su amor, apoyo, motivación y tiempo ya que sin ellos nada de esto hubiese sido posible. Gracias, mis amores, porque a pesar de haber estado lejos de casa depositaron en mi toda la confianza y nunca dudaron de mi capacidad para lograr tan anhelado objetivo.

## AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradezco a Dios por bendecir cada día de mi vida y darme la claridad y capacidad para distinguir entre lo correcto y lo erróneo.

A mis padres por ser mi pilar fundamental y el motor que impulsa mi vida. Gracias por haber estado a mi lado en las largas noches de estudio y por haberme guiado por el camino del bien. Siempre estaré profundamente orgullosa y agradecida con Dios por haberme dado a los mejores padres que pueda haber en el mundo.

A mis tíos en especial a mi ñaño Marcelo y a mi ñaña Norma por haberme ayudado y acogido en su casa los primeros años de estudio, gracias, tías, Carmen, Azucena, ñaño Patricio y ñaña Sandra por haber estado siempre pendientes de mí y, por último, pero no menos importante, gracias, Liss, y Gisse por ser las hermanas que siempre deseé; su apoyo incondicional y las aventuras vividas hicieron que este proceso sea más llevadero.

A mi tutor, el Doc. Paul Vargas Jentzsch por sus valiosos aportes profesionales, constancia y paciencia en la elaboración de este proyecto. Gracias por sus consejos e ideas en el desenvolvimiento y redacción de este trabajo. De igual manera, gracias a la MSc. Paola Zárate y al Ing. Gonzalo Jácome por la cooperación en el desarrollo de los experimentos.

A la Escuela Politécnica Nacional por haberme acogido en sus instalaciones y a los docentes, por todos los conocimientos impartidos a lo largo de la carrera, sé que serán de gran ayuda a lo largo de mi vida profesional.

Al proyecto titulado "Alternativas para el tratamiento de la contaminación de agua por minería artesanal: caso Río Siete, Cantón Ponce Enríquez, Azuay" (Código PIE-DPET-PNUD-2021), ya que este trabajo se realizó como una alternativa para evitar daños ambientales relacionados a la contaminación de agua, suelo y biota por metales pesados., problemática identificada en las actividades desarrolladas en el marco de dicho Proyecto.

A mis amigos (Alex, Kelly, Marcela, Daniel, Naomi, Pablo y Karlita) que tuve la suerte de conocerlos desde el inicio de la carrera y que hoy en día tengo la virtud de mantenerlos en mi vida; gracias por las experiencias y por el apoyo tanto en el ámbito académico como personal.

A mi grupito de 3 (Estéfano, Alex y David) que a pesar de habernos conocido en pandemia son personas muy especiales en mi vida. Ahora que culminamos juntos este viaje no puedo dejar de agradecerles infinitamente por su amistad, por la dedicación y por las arduas horas de estudio y de trabajo brindadas a lo largo de estos últimos semestres. Y a John, mi amor.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

CE	RTIFI	CACIONESI
DE	CLAR	ACIÓN DE AUTORÍAII
DE	DICA	TORIAIII
AG		
RE	SUME	EN VII
AB	STRA	CTVIII
1		INTRODUCCIÓN9
1	.1	Objetivo general
1	.2	Objetivos específicos
1	.3	Alcance
1	.4	Marco teórico11
	1.4.1	La industria minera, minería del oro y su importancia11
	1.4.2	Minería aurífera y su proceso11
	1.4.3	La contaminación debido a la minería metálica13
	1.4.4	Procesos de Oxidación Avanzada17
2		METODOLOGÍA20
2	2.1	Reactivos y materiales20
2	2.2	Diseño de los reactores
2	2.3	Delimitación de las condiciones experimentales22
	2.3.1 peróx	Determinación del pH, concentración de xantato isopropílico de sodio y de ido de hidrógeno
	2.3.2 irradia	Determinación de las condiciones experimentales de las lámparas UV y su ancia22
2	2.4	Variables evaluadas23
	2.4.1	Barrido espectral de xantato isopropílico de sodio y peróxido de hidrógeno 23
	2.4.2	Curva de calibración23
	2.4.3	Determinación de los límites de detección y de cuantificación23
2	2.5	Procedimiento experimental
	2.5.1	Experimento 1: Aplicación de la luz UV-C24
	2.5.2	Experimento 2: Fotocatálisis25
	2.5.3	Experimento 3: Adición de la solución de $H_2O_2$ [439 mg $L^{-1}$ ]
	2.5.4	Experimento 4: Híbrido25
2	2.6	Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)25

3		RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	27
	3.1	Resultados y Discusión	27
	3.1.1	1. Resultados preliminares	27
	3.1.2	2. Construcción de los reactores	
	3.1.3	3. Determinación de la irradiancia de las lámparas UVC	
	3.1.4 sodio	4. Influencia de la luz UV-C sobre la concentración del xantato isopro	pílico de 31
	3.1.5 isopro	5. Influencia del proceso de fotocatálisis en la concentración del ropílico de	xantato sodio 33
	3.1.6 xanta	<ol> <li>Influencia del peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>] en la concentra tato isopropílico de sodio</li> </ol>	ación del 34
	3.1.7 sodio	7. Influencia del proceso híbrido en la concentración del xantato isopro	pílico de 35
	3.1.8 difere	8. Degradación de la concentración del xantato isopropílico de se rentes tratamientos	odio por 37
	3.1.9 los si	9. Estudio de la cinética de las reacciones del xantato isopropílico de sistemas 1 y 2	sodio en 37
	3.2	Conclusiones	41
	3.3	Recomendaciones	41
4		REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
5	ANE	EXOS	50
	ANEXC	О І	
	ANEXC	O II	51
	ANEXC	O III	

#### RESUMEN

Permanentemente, se observan problemas de contaminación asociados a contaminantes orgánicos, que están siendo liberados al ambiente a través de las aguas residuales provenientes de la separación del oro. Uno de los contaminantes más importantes son los compuestos llamados xantatos, que muestran una alta toxicidad para la biota, por tanto, se requieren alternativas apropiadas de tratamientos de efluentes líquidos para evitar daños ambientales. Este estudio tuvo como objetivo remover la carga contaminante de agua sintética que simula los efluentes líquidos del proceso de flotación de oro, mediante fotocatálisis con radiación UV y peróxido de hidrógeno, para lo cual se diseñó y construyó dos sistemas de irradiación UV-C. El sistema 1 tiene cuatro niveles de altura, separados a tres centímetros entre cada nivel, para permitir la realización de experimentos con distintas irradiancias, mientras que el sistema 2 tiene la fuente de radiación fija en la parte superior. Se realizaron cuatro experimentos: una solución de xantato isopropílico de sodio combinada con la aplicación de luz UV-C, fotocatálisis, adición de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [439mg L<sup>-1</sup>] y un tratamiento híbrido. La fotocatálisis permitió una mejor remoción del contaminante (98%), mientras que la adición de peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>] registró el menor porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio (49%). El experimento híbrido mostró que no es necesario mantener encendida la lámpara todo el tiempo de tratamiento, ya que la radiación UV-C actuaría a manera de "impulso" para facilitar la degradación promovida por el peróxido de hidrógeno.

PALABRAS CLAVE: xantatos, contaminantes orgánicos, fotocatálisis, irradiación UV.

### ABSTRACT

Contamination problems associated with organic contaminants, which are being released into the environment through wastewater from gold separation, are permanently observed. One of the most important contaminants are compounds called xanthates, which show a high toxicity to biota, therefore, appropriate alternatives of liquid effluent treatments are required to avoid environmental damage. The objective of this study was to remove the pollutant load from synthetic water that simulates the liquid effluents of the gold flotation process, by means of photocatalysis with UV radiation and hydrogen peroxide, for which two UV-C irradiation systems were designed and built. System 1 has four levels of height, separated by three centimeters between each level, to allow experiments with different irradiances, while system 2 has the radiation source fixed at the top. Four experiments were performed: a sodium isopropyl xanthate solution combined with the application of UV-C light, photocatalysis, addition of  $H_2O_2$  solution [439 mg L<sup>-1</sup>] and a hybrid treatment. The photocatalysis allowed a better removal of the contaminant (98%), while the addition of hydrogen peroxide [439 mg L<sup>-1</sup>] recorded the lowest percentage of degradation of sodium isopropyl xanthate concentration (49%). The hybrid experiment showed that it is not necessary to keep the lamp on for the whole treatment time, since the UV-C radiation would act as a "boost" to facilitate the degradation promoted by the hydrogen peroxide.

**KEYWORDS:** xanthate, organic pollutants, photocatalysis, UV irradiation.

### 1 INTRODUCCIÓN

Durante el año 2021 y parte del año 2022, fue ejecutado el proyecto titulado "Alternativas para el tratamiento de la contaminación de agua por minería artesanal: caso Río Siete, Cantón Ponce Enríquez, Azuay" (Código PIE-DPET-PNUD-2021). Como consecuencia de las actividades realizadas en el marco de dicho proyecto, se identificaron problemáticas ambientales relacionadas a la contaminación de agua, suelo y biota por metales pesados. También se observaron problemas de contaminación asociados a contaminantes orgánicos que estarán siendo liberados al ambiente a través de las aguas residuales provenientes de la recuperación del oro. Para separar el oro del resto del material inorgánico que forma parte de la roca, se aplica el proceso fisicoquímico de flotación. Este proceso requiere la adición de agua y ciertos compuestos orgánicos a la roca pulverizada. los cuales, luego estarían presentes en los efluentes líguidos de instalaciones dedicadas a la separación de oro. En este caso, se observó que el contaminante más importante son los compuestos llamados xantatos. Estos compuestos muestran una alta toxicidad para la biota (García-Leiva, B., Teixeira, L. A. C., y Torem, M. L., 2019), por tanto, se requieren alternativas apropiadas de tratamientos de efluentes líquidos para poder evitar daños ambientales

Se sabe, a partir de estudios previos (Cifuentes, G., Herrera, C., Siqueira, M. A., y Moura, A., 2013; Machulek Jr. *et al.*, 2013), que los procesos de oxidación avanzada (POAs) son estrategias de tratamiento muy efectivas para la remoción de contaminantes orgánicos recalcitrantes. La capacidad que tienen los POAs para degradar (oxidar) compuestos orgánicos se atribuye a la generación de radicales muy reactivos, como son de los radicales hidroxilo (•OH) (Deng y Zhao, 2015; Ghime y Ghosh, 2020). Una clase de POA son los procesos fotocatalíticos, tanto homogéneos (en una sola fase) como los heterogéneos (más de una fase). El más simple de éstos consiste en el uso de radiación ultravioleta C (UV-C) y peróxido de hidrógeno, que genera •OH por ruptura homolítica de las moléculas peróxido de hidrógeno (Poulopoulos, S. G., Yerkinova, A., Ulykbanova, G., y Inglezakis, V. J., 2019; Saha, D. *et al.*, 2018). Esta estrategia, por su simplicidad, suele ser una de las primeras que se prueba para degradar diversos contaminantes orgánicos y, por esa misma razón, se propone para lograr la remoción de xantatos del agua.

La aplicación de radiación UV-C requiere algunos cuidados. Se trata de un tipo de radiación ultravioleta que es capaz de generar daños a la piel y los ojos, por lo tanto, debe evitarse que las personas sean expuestas a este tipo de radiación. Debido a esto, debe realizarse la irradiación con adecuada protección, con sistemas de irradiación adecuados para proteger a las personas y asegurar que el material irradiado reciba la dosis apropiada. Es parte de este trabajo el diseño y construcción de dos de estos sistemas de irradiación.

# 1.1 Objetivo general

Remover la carga contaminante de un agua sintética que simula los efluentes líquidos del proceso de flotación de oro, mediante fotocatálisis con radiación UV y peróxido de hidrógeno.

# **1.2 Objetivos específicos**

- Diseñar y construir dos sistemas de irradiación dotados de lámparas UV-C, para llevar a cabo estudios de degradación fotocatalítica de contaminantes.
- Estudiar la cinética de degradación de xantatos en agua por un proceso fotocatalítico homogéneo, con radiación UV-C y peróxido de hidrógeno.
- 3. Proponer procesos fotocatalíticos que podrían estudiarse en los sistemas diseñados y construidos, y posibles mejoras que se podrían incorporar.

### 1.3 Alcance

Mediante el presente proyecto de trabajo de integración curricular, se busca diseñar y construir dos sistemas de irradiación UV-C. Uno de los sistemas tendrá la fuente de radiación (lámpara o lámparas) a una distancia fija del objetivo, y la otra tendrá una distancia variable para permitir la realización de experimentos con distintas irradiancias. Precisamente, las irradiancias que se pueden lograr con los sistemas de irradiación UV-C serán medidas con ayuda de un dosímetro digital. Se utilizará uno de los sistemas de irradiación UV-C para estudiar la cinética de degradación de xantatos por un proceso fotocatalítico, con radiación UV-C y peróxido de hidrógeno. Los ensayos se llevarán a cabo con un valor de pH de referencia (el pH natural de la solución de xantato) y una concentración de peróxido de hidrógeno cercana a la estequiométricamente necesaria para lograr la completa mineralización del contaminante (xantatos). A partir de los resultados obtenidos, los mismos que serán complementados con algunas mediciones de Demanda Química de Oxígeno (DQO), se propondrán estudios sobre remoción de contaminantes del agua, que se pueden llevar a cabo con los sistemas de irradiación UV-C y potenciales mejoras que se podrían implementar.

### 1.4 Marco teórico

#### 1.4.1 La industria minera, minería del oro y su importancia

La minería es una actividad referida al proceso de extracción de metales preciosos, como: oro, plata, y otros minerales geológicos encontrados en la superficie de la Tierra, incluidos mares y ríos. Estos son trabajados para ser usados en la agricultura, vivienda, industria medio ambiental, construcción, medicamentos, entre otros. Si bien la minería aporta considerablemente al Producto Interno Bruto (PIB) de muchos países, también implica varios aspectos negativos, en especial, referidos a impactos ambientales. La contaminación ambiental en operaciones mineras, sean grandes o pequeñas, ha dado mala reputación a esta importante actividad económica. Los residuos resultantes de la extracción de minerales metálicos y su procesamiento, si son mal manejados, pueden afectar la calidad del agua, suelo y, en ciertos casos, también la calidad del aire (Corporate Finance Institute, 2022; Hustrulid, W. A., Clark, G. B., y Mero, J. L, 2022; Khan, R., Jhariya, D. C., y Thakur, G. S., 2016).

La minería en todo el mundo, particularmente en las últimas décadas, ha tomado especial relevancia. Los países en desarrollo suelen tener yacimientos que generan mucho interés por parte de empresas mineras y, por tanto, las inversiones realizadas por éstas han aumentado, con el consiguiente impacto en economías locales. Ecuador no es la excepción, la minería del oro ya sea artesanal, pequeña, mediana o gran minería, ha contribuido de manera significativa a la economía del país. Como es lógico, dada la importancia de la minería metálica, en los últimos años se han implementado políticas y leyes que rigen dichas actividades en este ámbito, que buscan minimizar el impacto ambiental (Mestanza-Ramón *et al.*, 2021).

#### 1.4.2 Minería aurífera y su proceso

La obtención de oro puede llevarse a cabo mediante diferentes procesos, que implican una variedad de operaciones unitarias, sin embargo, el proceso comúnmente usado es el mostrado en el esquema de la Figura 1.1.



Figura 1.1. Proceso comúnmente empleado para la obtención de oro (Ichau, 2019).

El proceso de obtención de oro empieza con la exploración de zonas. Mediante un adecuado muestreo y análisis del material, se demuestra que el oro, y tal vez otros minerales, estén en una concentración apropiada para que la explotación sea rentable. Establecidas las zonas de explotación, se extrae la roca, muchas veces mediante explosiones controladas, y se reduce el tamaño de partícula. Como primera etapa, se tiene la trituración, la misma que se divide en: primaria, secundaria y terciaria, lo que permite obtener un mineral de hasta 1 cm de diámetro, para luego, mediante una molienda realizada típicamente con un molino cilíndrico de bolas, alcance un tamaño de partícula de máximo 0,18 mm, el cual es apropiado para facilitar la separación del oro (Gobierno de México, 2020; Ichau, 2019; Rumbo Minero, 2020; Torres, 2021).

En la industria minera de oro se utilizan distintos métodos para extraer este metal precioso, entre los más comunes destacan: la cianuración, amalgamación con mercurio y la flotación, entre otros.

La amalgamación con mercurio, generalmente usado en la minería a pequeña escala, es un método muy efectivo para separar el oro, sin embargo, este método es ilegal en Ecuador y en varios países, debido a los serios impactos para la salud humana y el ambiente, ya que tiene la liberación de mercurio como consecuencia de su uso (Dozolme, 2019).

El proceso de cianuración, dada su alta eficiencia y rentabilidad, se ha transformado en el principal método de extracción y purificación de oro. Este método consiste en el tratamiento de roca de baja ley (contenido de oro de gramos o menos por tonelada de roca), con cianuro de sodio (Eisler y Wiemeyer, 2004). La oxidación producida en el oro en un medio alcalino forma el complejo ciano del oro, Na [Au (CN)<sub>2</sub>]. La reacción de formación de este

producto se puede observar en la Ecuación 1.1 (Olyaei, Y., Aghazadeh, S., Gharabaghi, M., Mamghaderi, H., y Mansouri, J., 2016).

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

$$[1.1]$$

En el proceso de lixiviación se produce la disolución del cianuro de sodio en agua, bajo condiciones ligeramente oxidantes, lo que permite disolver el oro presente en el mineral. A la solución cargada que contiene el oro se le añade zinc o carbón activado, para la recuperación del oro de la solución (Logsdon, M. J., Hagelstein, K., y Mudder, T. I., 2001).

El proceso de flotación por espuma permite separar selectivamente materiales hidrofóbicos de materiales hidrofílicos, pues los minerales contienen una baja cantidad de sulfuro que puede concentrarse por este método (Taylor, 2017). Este proceso resulta ser muy rentable.

Los minerales auríferos pueden contener el oro como partículas de diferente tamaño, desde grandes hasta diminutas (o microscópicas), generalmente asociadas a minerales de sulfuro, por ejemplo, pirita (Bas y Larachi, 2019). Como la presencia de oro asociada a estas partículas suele ser muy pequeña, es común que se realice la concentración por flotación antes del pretratamiento químico. Dado que el tamaño de partícula suele ser un problema, se usan colectores como xantatos (típicamente, xantato de isobutilo de sodio), ditiofosfatos y mercaptobenzotiazol, entre otros, que aceptan partículas muy finas, de hasta 150 µm. Además, mediante una interacción galvánica entre los minerales sulfurados, se ejerce una significativa influencia en el proceso de flotación (Bas y Larachi, 2019; Chen, J., Xu, Z., y Chen, Y., 2020; Dunne, 2016).

#### 1.4.3 La contaminación debido a la minería metálica

La actividad minera desarrollada en las provincias ecuatorianas de El Oro, Azuay, Zamora Chinchipe, Pichincha, Napo, Orellana, Chimborazo e Imbabura, entre las más importantes, ha provocado daños e impactos ambientales, así como potenciales afectaciones a la salud de la población (Ministerio de Energía y Minas, 2019; Vilela-Pincay, W., Espinosa-Encarnación, M., y Bravo-González, A., 2020).

Un caso de contaminación al agua fue presentado en el Río Blanco, en la provincia de Azuay, donde un grupo de pobladores indicaron que el proyecto minero Río Blanco causó polémicas entre ellos y los mineros. La mayor preocupación se da por la posible afectación al medio ambiente y a los cuerpos de agua por la actividad minera, dado que del agua que llega de la montaña, el 70% ya está seco (Galarza, 2020; Puertas, 2017).

La minería metálica afecta directamente al recurso agua y esta actividad económica es muchas veces relacionada a problemáticas de contaminación del agua. Se perturban sistemas ecológicos, existen efectos de bioacumulación y biomagnificación y, además, amenazan y deterioran la calidad y cantidad de todo tipo de cuerpos de agua, desde ríos y lagos hasta reservorios de los que se obtiene agua potable (Punia y Singh, 2021). El derrame o fuga de efluentes mineros, que contienen residuos de la explotación y del procesamiento de minerales, es el mayor motivo de preocupación en lo referido a la protección de cuerpos de agua en zonas mineras. Se trata de efluentes que contienen productos químicos tóxicos que incluso pueden afectar a aguas subterráneas, tal como se reportó en estudios previos (Affandi y Ishak, 2019; Ukaogo, P. O., Ewuzie, U., y Onwuka, C. V., 2020)

#### 1.4.3.1 Contaminación minera por metales

La liberación de metales al aire, suelo y, particularmente, el agua, es la consecuencia negativa más destacada de actividades de minería metálica (Haddaway *et al.*, 2019). Se ha reportado que la minería del oro es responsable, en la mayoría de los casos debido a prácticas incorrectas e ilegales, de la contaminación de agua y suelo por los metales arsénico, mercurio, plomo, cromo, níquel, manganeso, sulfatos, entre los más importantes (Affandi y Ishak, 2019).

La cianuración facilita la liberación de metales pesados presentes en la roca, por consiguiente, la llegada de estos contaminantes al agua y suelo es más probable (Zhang *et al.*, 2021).

A pesar de que el uso de mercurio para la separación de oro es una práctica ilegal en Ecuador, es conocido que algunos mineros artesanales aún mantienen su uso. Esto repercute en la llegada de mercurio no solo a cuerpos de agua sino también al suelo y al aire (Rocha-Román, L., Olivero-Verbel, J., y Caballero-Gallardo, K. R., 2018). Existen reportes que dan cuenta que el mercurio puede transportarse por el aire y depositarse como polvo (Afrifa, J., Opoku, Y. K., Gyamerah, E. O., Ashiagbor, G., y Sorkpor, R. D., 2019).

#### 1.4.3.2 Contaminación minera por compuestos orgánicos

Quizás los contaminantes orgánicos más importantes asociados a la minería están relacionados al proceso de flotación. En este proceso se usan compuestos orgánicos como depresores, espumantes y colectores. Estos compuestos, al ser liberados al ambiente generalmente a través de efluentes industriales que los contienen, se convierten en contaminantes. Es el caso de los compuestos conocidos como xantatos que permiten la separación del oro de la roca pulverizada, reaccionando de acuerdo con la Ecuación 1.2.

$$2 RCS_2 O \to ROCS_4 COR + 2e^-$$
[1.2]

(Tobón, 2013)

En esa forma, algunos de estos contaminantes (xantatos) al ser absorbidos en la superficie de la pirita se transforman en dixantógenos y en la superficie de galena en xantato de plomo, los mismo que al no ser tratados representan un riesgos para la salud humana y al medio ambiente (Kyzas y Matis, 2019).

#### 1.4.3.3 Xantatos usados en el proceso de flotación

En el proceso de flotación del oro se usan colectores conocidos como xantatos. Los xantatos más utilizados son el amílico de potasio y el isobutílico de sodio, por su eficiencia en la concentración de oro, plata, cobre, entre otros. Un factor importante para su uso es su moderada acidez en la flotación de dichos minerales (Cuenca, 2018).

El xantato es un compuesto sólido con un olor muy fuerte, leve color amarillo dorado y pH ligeramente alcalino; pertenece al grupo de sales químicas y al ser un organosulfurado tiene un olor característico (Camachem, 2019). La Figura 1.2 muestra la estructura del xantato.



Figura 1.2. Estructura del xantato (Tobón, 2013).

Cabe recalcar que la solubilidad y reactividad del xantato depende de la longitud de su cadena hidrocarbonada, por lo cual, el xantato de potasio se presenta como el más reactivo y uno de los más solubles en agua, en conjunto con el xantato de sodio *(*García-Leiva *et al.*, 2019) (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Tipos de xantatos según su cadena hidrocarbonada (M representa el metal	а
reemplazar Na o K)	

Xantato	Fórmula
Etilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCS <sub>2</sub> M
Propilo	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCS <sub>2</sub> M
Butilo	$C_4H_9OCS_2M$
Hexilo	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCS <sub>2</sub> M
Heptilo	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OCS <sub>2</sub> M

(García-Leiva et al., 2019)

Si no se tratan los efluentes líquidos industriales, estos compuestos pueden llegar a aguas naturales y generar efectos adversos para la flora y fauna acuáticas, así como la salud humana. Los xantatos, como cualquier compuesto orgánico, contribuyen a la carga orgánica del agua, por tanto, al degradarse biológicamente, consumen oxígeno disuelto. Adicionalmente, los xantatos y sus productos de degradación son compuestos tóxicos que fácilmente pueden alterar ecosistemas (Chen, X., Hu, Y., Peng, H., y Cao, X., 2015).

Este compuesto es uno de los colectores más comunes en el proceso de flotación por espuma. Su consumo suele estar entre 30 y 300 g t<sup>-1</sup> de mineral y se prevé un consumo anual de más de 370000 toneladas para el año 2025 (Zhou *et al.*, 2020).

#### 1.4.3.4 Tratamientos a efluentes líquidos por contaminación minera

Como se mencionó en subsecciones anteriores, los contaminantes presentes en efluentes líquidos relacionados a la minería metálica son de naturaleza inorgánica y orgánica. Esto debe ser considerado para plantear los tratamientos adecuados y apropiados, para remover los contaminantes presentes en el agua.

Para la remoción de contaminantes inorgánicos, fundamentalmente metales en forma iónica o presentes como material suspendido en el agua, se suelen utilizar tratamientos físicos, químicos y biológicos. Dentro de las tecnologías de tratamientos físicos, se encuentran: la aclaración (coagulación y sedimentación), filtración y proceso de membrana (microfiltración, nanofiltración y osmosis inversa); además como tratamiento químico están: la catálisis, electrólisis, intercambio iónico, entre otros, y entre los tratamientos biológicos se tiene la digestión anaerobia, estabilización y biorremediación, basada en el uso de enzimas (Reinsel, 2016).

Otro contaminante inorgánico que merece especial consideración es el cianuro; las estrategias más comunes para remover el cianuro del agua incluyen: la fitoremediación, que se basa en el cultivo de plantas que poseen una capacidad excepcional de acumulación de metales. Un ejemplo de este cultivo es el jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), que permite una excelente remoción de dicho contaminante (Saha, P., Mondal, A., y Sarkar, S., 2018).

No obstante, existen otros métodos que han demostrado ser exitosos en la eliminación del cianuro, como: la oxidación por óxido de cloro en un sistema de reactor hidrociclón rociado con gas, ozonización en reactores por lotes con agitación, mediante la aplicación de luz ultravioleta y el uso de microorganismos anaerobios, que transforman el carbono y el nitrógeno del cianuro en carbonato y amoniaco, respectivamente (Gheibi *et al.*, 2022).

16

Sobre contaminantes orgánicos presentes en efluentes de actividades mineras y su tratamiento, la información disponible en la literatura científica es menos abundante que para el caso de contaminantes inorgánicos. Se han reportado algunos estudios, entre ellos la degradación fotocatalítica, que es un tipo de proceso de oxidación avanzada, el cual permite degradar contaminantes con altas concentraciones y de gran complejidad. Dentro de la fotocatálisis, el uso del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) /grafeno se presenta como una mejor opción, toda vez que los nano compuestos poseen un tamaño de poro pequeño, gran área de superficie y baja tasa de complicación del par electrón-hueco para degradar contaminantes, aunque existe la problemática de que este (TiO<sub>2</sub>) sólo puede ser motivado por la luz ultravioleta (Jiang *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2020).

El uso de Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) es una opción muy atractiva para la remoción de xantatos de agua. Se han explorado los tratamientos de degradación fotocatalítica mediante nanocompuestos, Fenton y mediante el uso de ozono sin y con influencia de la luz utravioleta (UV), a diferentes longitudes de onda (185 y 254 nm) (Fu, P., Wang, L., Ma, Y., y Hou, Z., 2020; Jiang *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2020).

#### 1.4.4 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son procesos que se caracterizan por la generación *in situ* de especies reactivas, en este caso, radicales, los cuales son responsables de la degradación/oxidación de contaminantes orgánicos (Gautam y Chattopadhyaya, 2016). Los radicales hidroxilo (•OH) son la principal especie reactiva que se genera en los POAs; sin embargo, también se tienen otras especies reactivas, como: radicales sulfato, radicales carbonato, entre otros (González, O., Navarro, M., Bayarri, B., Giménez, J., y Esplugas, S., 2007; Wang, J. y Wang, S., 2020).

El radical hidroxilo tiene un potencial estándar de reducción (E°= 2,80 V) más alto que otros agentes oxidantes, como: el ozono, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio o el cloro, lo que permite oxidar especies químicas muy estables (por ejemplo, contaminantes recalcitrantes) (González *et al.*, 2007).

Los POAs poseen algunas ventajas como el hecho de que los radicales •OH no son tóxicos, tienen una vida útil corta, no son corrosivos y no generan residuos adicionales (Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., y Fernández-González, C., 2019). Inclusive estos procesos pueden realizarse *in situ* y tienen una amplia aplicabilidad.

Los POAs se clasifican en homogéneos y heterogéneos, los mismos que se distinguen entre los que trabajan con un aporte externo de energía, ya sea energía radiante, ultrasónica, o eléctrica y los que no usan energía externa (Tabla 1.2) (Cuerda-Correa *et al.*, 2019). Además del aporte externo de una fuente de energía, los POAs utilizan diversos agentes oxidantes fuertes, como el peróxido de hidrógeno o el ozono, así como también catalizadores siendo el dióxido de titanio, el catalizador más usado por su estabilidad y bajo costo (Ameta, R. y Ameta, S., 2018; Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., y Manzano-Agugliaro, F., 2019).

Tabla 1.2. Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos y no fotoquímicos comunes

POAs no fotoquímicos	POAs fotoquímicos
Ozono (O <sub>3</sub> )	Fotolisis (UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Fenton (Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Fotocatálisis (Luz + Catalizador)
Electrólisis (Electrodos + Corriente)	Foto-Fenton (Luz solar + Fenton)
Sonólisis (Ultrasonido)	
Microondas + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	

(Ameta, R. y Ameta, S., 2018)

#### 1.4.4.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis proveniente de la combinación de las palabras foto, que hace relación a fotón y catalizador, la cual es una sustancia que modifica la velocidad de reacción; involucra una reacción química fotoactivada, que ocurre cuando hay contacto entre el compuesto y los fotones con altos niveles de energía (Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., y Ameta, S. C., 2018; Dobson y Burgess, 2007)

En este fenómeno, se genera un par electrón-hueco cuando se expone un material semiconductor a la luz, el cual migra para formar especies oxidantes como el radical hidroxilo (Ameta, R *et al.*, 2018; Hariganesh, S., Vadivel, S., Maruthamani, D., y Rangabhashiyam, S., 2020).

La fotocatálisis según el aspecto físico de los reactivos se puede dividir en dos tipos:

- Fotocatálisis homogénea: en el cual el semiconductor y el reactivo están en la misma fase, ya sea gas, sólido o líquido.
- Fotocatálisis heterogénea: en el cual el reactivo y el semiconductor están en diferentes fases. Un ejemplo de este tipo de fotocatálisis es el UV + H<sub>2</sub>O2, detallada a continuación.

(Ameta, R et al., 2018)

#### ♦ UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Esta metodología se ha usado ampliamente para el tratamiento de aguas y se fundamenta en la fotocatálisis del peróxido de hidrógeno o su base conjugada, la que es irradiada por fotones con longitudes de onda inferiores a 300 nm (Rubio-Clemente, A., Chica, E., y Peñuela, G., 2019) (Ecuaciones 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6).

$$H_2 O_2 + h v_C \to 2 \cdot OH \tag{1.3}$$

$$H_2 O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- \tag{1.4}$$

$$\cdot OH + H_2 O_2 \leftrightarrow H_2 O + H O_2^{\cdot}$$

$$[1.5]$$

$$\cdot OH + HO_2^- \leftrightarrow H_2O + O_2^{--}$$

$$[1.6]$$

(Ledakowicz et al., 2019)

# 2 METODOLOGÍA

Esta investigación fue llevada a cabo en los Laboratorios de Investigaciones Aplicadas y de Fisicoquímica, pertenecientes al Departamento de Ciencias Nucleares de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial, de la Escuela Politécnica Nacional, ubicada en la ciudad de Quito, Ecuador.

El trabajo fue de tipo descriptivo y experimental, aplicándose un enfoque cuantitativo ya que hubo una fase experimental, en la cual se recopilaron datos para el procesamiento y análisis estadísticos.

# 2.1 Reactivos y materiales

A continuación, se describen los materiales, reactivos, equipos, análisis previos y el proceso experimental utilizado.

#### Lista de equipos

- Balanza digital marca CITIZEN CX220
- pH metro HI 3220 marca HANNA INSTRUMENTS
- Lámparas UVC:
  - ✓ Dos lámparas de luz ultravioleta UV-C marca Silvania 8 W (LUV₁)
  - ✓ Lámpara de luz ultravioleta UV-C marca Osram 36 W (LUV₂)
- Planchas de calentamiento con agitación marca IKA C-MAG HS 10
- Dosímetro digital: Medidor de luz UV de alta precisión marca NEWSWAN modelo LS 125
- Espectrofotómetro UV-VIS 1 marca HITACHI U-1900
- Espectrofotómetro UV-VIS 2 marca HACH DR 2800
- Digestor HACH

#### Lista de reactivos

- Xantato isopropílico de sodio (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCS<sub>2</sub>Na) CAS 140-93-2
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% p/p marca Fisher Chemical
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 96,5% p/p marca Sigma-Aldrich
- Hidróxido de sodio (NaOH) 98,5% p/p marca Sigma-Aldrich
- Agua destilada

#### Lista de materiales

• Matraces aforados. Volúmenes: 10, 25, 50, 100 mL y 1 L

- Mortero
- Luna reloj
- Vasos de precipitación. Volúmenes: 50, 100 y 500 mL
- Pipetas. Volúmenes: 1, 25 mL
- Micropipeta. Volumen: 100-1000 μL
- Agitadores magnéticos
- Cajas Petri
- Peras de succión
- Cucharas medidoras
- Pisetas
- Papel aluminio
- Goma
- Celda de cuarzo de 3 cm

# 2.2 Diseño de los reactores

El primer reactor fue diseñado en una caja de madera de tabla triplex, con dimensiones de 40 cm de largo, 47 cm de profundidad y 28 cm de alto ( $40 \times 47 \times 28$ ), con cuatro niveles de altura, cada nivel separado 3 cm respecto del otro. En este reactor, se ubicó una tabla móvil de 40 cm de largo y 30 cm de profundidad ( $40 \times 30$ ), la misma que sostenía las dos lámparas LUV<sub>1</sub>, como se muestra en la Figura 2.1 a) (sistema 1).

El segundo reactor, al igual que el primero, se construyó en una caja de madera de tabla triplex, con dimensiones de 45 cm de largo, 47 de profundidad y 20 cm de alto ( $45 \times 47 \times 20$ ). La lámpara LUV<sub>2</sub> estaba ubicada en forma fija en la parte superior de la caja, como se muestra en la Figura 2.1. b) (sistema 2).

Se usaron planchas de calentamiento con agitación de 11 cm de altura, por lo cual, las muestras se encontraban a 6 cm y 9 cm de las lámparas  $LUV_1$  y  $LUV_2$ , respectivamente.



Figura 2.1. Esquema de los reactores: (a) sistema 1 y (b) sistema 2.

## 2.3 Delimitación de las condiciones experimentales

A continuación, se establecen las variables y análisis previos que se realizaron para iniciar la experimentación.

# 2.3.1 Determinación del pH, concentración de xantato isopropílico de sodio y de peróxido de hidrógeno

La concentración de xantato isopropílico de sodio usada fue seleccionada en base a los estudios realizados por García-Leiva *et al.* (2019), cuyo valor fue de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Generalmente, los efluentes provenientes del proceso de flotación que posee xantato residual cuenta con un pH levemente alcalino, por lo que, para los distintos experimentos, incluida la fotocatálisis, se trabajó con un pH natural, valor que fue medido mediante el pH metro HI 3220, marca HANNA INSTRUMENTS, que dio como resultado un pH de 6,9, cercano al neutro (García-Leiva *et al.*, 2019).

Por otro lado, la concentración de peróxido de hidrógeno se fundamentó en la Ecuación química 2.1:

$$C_3H_7OCS_2^- + 17H_2O_2 + 70H^- \rightarrow 22H_2O + 4HCO_3^- + 2SO_4^{2-}$$
[2.1]

De la ecuación química, se determinó por estequiometría que la relación [xantato isopropílico]:  $[H_2O_2]$  fue de 1:17, es decir, que por cada mol de anión de xantato se necesitan 17 moles de peróxido de hidrógeno (Anexo 1). No obstante, con el fin de evitar trabajar con el valor estequiométrico, se planteó utilizar un ligero exceso, el cual dio una relación de [xantato isopropílico]:  $[H_2O_2]$  de 1:17,5. Por tanto, para la oxidación de 100 mg L<sup>-1</sup> de xantato isopropílico de sodio, se fijó una concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 439 mgL<sup>-1</sup>. Los cálculos se presentan en el Anexo 2.

# 2.3.2 Determinación de las condiciones experimentales de las lámparas UV y su irradiancia

Para el proceso fotocatalítico, se midió cada 15 s la irradiancia de las lámparas UV-C, utilizadas en los sistemas 1 y 2, con la ayuda de un dosímetro digital.

Dado que en el sistema 1 la lámpara LUV<sub>1</sub> se podía mover y colocarse a diferentes distancias de la muestra, se midió la irradiancia en cada uno de los niveles; mientras que, para el sistema 2 se midió una sola irradiancia, toda vez que la lámpara LUV<sub>2</sub> se encontraba colocada de manera fija en la parte superior del reactor.

Cabe recalcar que en cada nivel del sistema 1 se tomaron tres valores de irradiancia, al igual que para el sistema 2.

# 2.4 Variables evaluadas

# 2.4.1 Barrido espectral de xantato isopropílico de sodio y peróxido de hidrógeno

Para la determinación de la concentración del contaminante xantato isopropílico de sodio en agua, se llevó a cabo la determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia. Esto requirió un barrido espectral en el rango de longitudes de onda de 190 a 450 nm. La medición se realizó con el espectrofotómetro UV-VIS 1.

En el espectrofotómetro UV-VIS 1, se seleccionó la opción Wavelength (WL) Scan, luego se colocó en la celda de cuarzo el agua destilada (blanco), se enceró el equipo y se corrió el blanco. Posteriormente, se procedió a colocar la solución de xantato isopropílico de sodio (100 mg L<sup>-1</sup>) en la celda de cuarzo y, finalmente, se corrió la muestra, para obtener el barrido espectral de esta solución.

### 2.4.2 Curva de calibración

Con el espectrofotómetro UV-VIS 1, se midieron soluciones acuosas de xantato isopropílico de sodio con concentraciones desde 0,5 a 10,0 mg L<sup>-1</sup>, con el objetivo de obtener la curva de calibración. Se hicieron mediciones por triplicado.

La Ley de Lambert-Beer, especifica que la absorbancia no puede superar el valor de 2, por lo que la máxima concentración de xantato isopropílico de sodio se restringió a 10 mg L<sup>-1</sup>.

### 2.4.3 Determinación de los límites de detección y de cuantificación

Los límites de detección y cuantificación son parámetros relacionados a la menor concentración del analito (Shrivastava y Gupta, 2011). Estos límites fueron determinados mediante la curva de calibración, en conjunto con el análisis de regresión lineal.

# 2.5 Procedimiento experimental

En la Tabla 2.1 se enumeran los ensayos realizados a lo largo de toda la experimentación.

		Condiciones				
N°	Experimentos	pH Concentración		Irradiancia [J/m²]	Tiempo	
Exp 1	Solución xantato isopropílico de sodio + UV	6,9	[Xantato isopropílico] = 100 mg/L	Móvil 839,62 611,81 Fija 1462,89	30 min	
Exp 2	Solución xantato isopropílico de sodio + UV + $H_2O_2$	6,9	[Xantato isopropílico] = 100 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 439 mg/L	1462,89	30 min	
Exp 3	Solución xantato isopropílico de sodio + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,9	[Xantato isopropílico] = 100 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 439 mg/L	-	30 min	
Exp 4	Solución xantato isopropílico de sodio híbrido	6,9	[Xantato isopropílico] = 100 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 439 mg/L	1462,89	30 seg radiación y 15 min agitación	

Tabla 2.1. Características de los experimentos en estudio

<sup>1.</sup> Exp: Experimentos

En todos los experimentos se utilizó una solución de xantato isopropílico de sodio de 100 mg L<sup>-1</sup>. Para preparar la solución antes mencionada, se midió 50 mg de xantato isopropílico de sodio, el mismo que fue colocado y aforado con agua destilada en un matraz de 500 mL.

De igual manera, para la solución de peróxido de hidrógeno, se tomó 3,33 mL de una solución de  $H_2O_2$  al 30% y se aforó con agua destilada en un matraz de 10 mL, logrando obtener una dilución al 10%. El cálculo se muestra en el Anexo 3.

#### 2.5.1 Experimento 1: Aplicación de la luz UV-C

El primer experimento se llevó a cabo en los dos reactores. En el sistema 1, dado que el estudio de irradiancia está en función de la distancia, se decidió que los experimentos se realicen con la lámpara LUV<sub>1</sub>, ubicada en el tercer nivel, a 6 cm de la muestra.

Se usó 25 mL de la solución de xantato isopropílico de sodio, la misma que fue colocada en una caja Petri y posteriormente situada en ambos sistemas por el tiempo de 5, 10, 20 y 30 min. Luego de los tiempos de reacción, las muestras obtenidas se diluyeron en agua destilada en relación 1:10 y se midió la absorbancia de cada muestra en el espectrofotómetro UV-VIS 1.

#### 2.5.2 Experimento 2: Fotocatálisis

Debido a que, en el primer experimento, se observó que la mayor remoción del contaminante se dio mediante el uso del sistema 2, se estableció que todos los demás ensayos a realizarse se harán mediante la utilización de este reactor.

Inicialmente, en una caja Petri se colocó 25 mL de la solución de xantato isopropílico de sodio; luego, con la ayuda de una micropipeta se adicionó 100  $\mu$ L de la solución de peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>]. Posteriormente, se agitó por unos 10 a 30 s, para homogenizar completamente la muestra; por último, se instaló la caja Petri en el reactor, con la lámpara LUV<sub>2</sub> por 5, 30, 300, 900 y 1800 s. Terminados los tiempos de reacción, las muestras obtenidas fueron diluidas en agua destilada en una relación 1:10 y se midió la absorbancia de cada muestra en el espectrofotómetro UV-VIS 1.

#### 2.5.3 Experimento 3: Adición de la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [439 mg L<sup>-1</sup>]

El tercer experimento tuvo el mismo procedimiento que los anteriores, con la diferencia de que la caja Petri no se colocó en el reactor. Solo se agitó por 30 s; luego, la muestra obtenida fue diluida en agua destilada en una relación 1:10 y ubicada en la celda de cuarzo del espectrofotómetro UV-VIS 1, con el fin de tomar su absorbancia cada 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

#### 2.5.4 Experimento 4: Híbrido

El procedimiento fue similar al experimento 2, con la diferencia de que la exposición a la lámpara LUV<sub>2</sub> fue de 30 s. Luego, sin el uso de la lámpara LUV<sub>2</sub>, la muestra permaneció durante 15 min en constante agitación. Este proceso se repitió hasta completar 30 min de reacción.

Después de los 30 s de reacción, se tomó una muestra de la solución final, se diluyó con agua destilada en una relación 1:10, y se midió la absorbancia de cada muestra en el espectrofotómetro UV-VIS 1, cada 5 min durante 15 min.

Cabe resaltar que todos los experimentos anteriormente mencionados se realizaron por triplicado.

# 2.6 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno es la cantidad requerida de oxígeno (mg), para lograr la oxidación de la materia orgánica presente en las aguas residuales (Khan y Ali, 2018). Para

conocer el DQO inicial del xantato isopropílico de sodio en agua sintética (100 mg L<sup>-1</sup>) y de las muestras obtenidas en los experimentos 1 y 2, se realizó el procedimiento que se muestra a continuación:

En primer lugar, en el experimento 2, correspondiente a la fotocatálisis, como paso previo para el análisis del DQO, se removió el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente, con el fin de evitar datos erróneos. Para ello, se ajustó el pH a 12 con hidróxido de sodio y luego se lo disminuyó a 7 con ácido sulfúrico.

Para la medición del DQO se preparó el blanco utilizando 2 mL de agua destilada y se colocó en el tubo que contenía la solución de digestión (reactivos de alta calidad que se adaptan al método de dicromato (HANNA Instruments, 2022)), de rango alto: 20 a 1500 mg L<sup>-1</sup>; luego, se agitó manualmente hasta obtener una muestra homogénea.

Una vez que el digestor alcanzó la temperatura de 150 °C, las muestras fueron situadas en el equipo por 2 h. Pasado este tiempo, se retiraron las muestras y se ubicaron por 30 min aproximadamente en un vaso de precipitación, con papel periódico, para que se enfríen. Por último, en el espectrofotómetro UV-VIS 2, se midió el DQO de las muestras. Este mismo proceso se ejecutó con todas las muestras.

Del análisis del xantato isopropílico de sodio en agua sintética (100 mg L<sup>-1</sup>), se tuvo como resultado una concentración inicial de carga contaminante de 141 mg L<sup>-1</sup>.

# **3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 3.1 Resultados y Discusión

#### 3.1.1. Resultados preliminares

# 3.1.1.1. Barrido espectral del xantato isopropílico de sodio en agua sintética y del peróxido de hidrógeno

Los análisis realizados en el espectrofotómetro UV-VIS 1 dieron como resultado barridos espectrales en los que se puede apreciar que los mayores picos de absorbancia: 0,804 para el xantato isopropílico de sodio [100 mg L<sup>-1</sup>] (Figura 3.1) y 0,19 para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [439 mg L<sup>-1</sup>], se obtuvieron a la longitud de onda de 300 nm, para ambos casos.



**Figura 3.1.** Barrido espectral de 100 mg L<sup>-1</sup> de xantato isopropílico de sodio en agua sintética (Condiciones: pH neutro, temperatura ambiental Quito: 16 °C).

La longitud de onda de 300 nm obtenida en el barrido espectral utilizando la muestra de 100 mg L<sup>-1</sup> de xantato isopropílico de sodio en agua sintética es similar a la obtenida en los estudios realizados por Chen *et al.*, 2015 y García-Leiva *et al.*, 2019, cuyo valor fue de 301 nm.

#### 3.1.1.2. Curva de calibración

Una vez realizados los análisis en el espectrofotómetro UV-VIS 1 de la muestra de xantato isopropílico de sodio diluida en diferentes concentraciones, se obtuvieron los respectivos datos de absorbancia, lo mismos que se detallan en la tabla 3.1.

Concentración de xantato [mg/L]	Absorbancia		
0,5	0,039		
1,0	0,099		
2,0	0,152		
4,0	0,346		
6,0	0,576		
8,0	0,759		
10,0	0,935		

Tabla 3.1. Concentraciones de xantato isopropílico de sodio con sus respectivasabsorbancias (λ=300 nm)

Como se aprecia en la Figura 3.2, la absorbancia se incrementa de forma lineal, con respecto al incremento de la concentración de la muestra.



**Figura 3.2.** Curva de calibración de la absorbancia vs concentración del xantato isopropílico de sodio ( $\lambda$ =300 nm).

De la anterior curva de calibración, se obtuvo la Ecuación de regresión lineal [3.1] con un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,99694$  (Tabla 3.2), la misma que permitió calcular la concentración de xantato isopropílico de sodio en los experimentos realizados.

Ecuación	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0,99694		
	Valor		
Intercepto	-0,0154		
Pendiente	0,0956		

Tabla 3.2. Regresión lineal de la curva de calibración

$$[Abs] = 0,09564 \left[ Conc \left( \frac{mg}{L} \right) \right] - 0,0154$$
[3.1]

En base a estos resultados, se puede señalar que se cumple lo establecido en la Ley de Beer-Lambert, que indica la relación directa que existe entre la absorbancia, la concentración del analito y la longitud de onda del haz de luz que atraviesa la muestra, como se observa en la Ecuación [3.2] (Peak, 2013).

$$A = \varepsilon bC \tag{3.2}$$

Donde:

A: absorbancia

 $\varepsilon$ : coeficiente de absortividad molar

b: longitud del camino

C: concentración de la muestra

#### 3.1.1.3. Límite de Detección y de Cuantificación

Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) fueron calculados mediante las ecuaciones 3.3 y 3.4, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.3.

$$LOD = 3.3 \times \frac{\sigma}{s}$$
[3.3]

$$LOQ = 10 \times \frac{\sigma}{s}$$
[3.4]

Donde:

 $\sigma$ : Desviación estándar de la intercepción

s: Pendiente

Tabla 3.3. Límite de detección y cuantificación

LOD	LOQ
1,110	3,365

#### 3.1.2. Construcción de los reactores

Se construyeron dos reactores de madera de tabla triplex, en base a las dimensiones de las lámparas de luz ultravioleta (UV-C) y de la plancha de calentamiento con agitación, para determinar las mejores condiciones en la remoción del xantato isopropílico de sodio.

Ambos reactores fueron forrados con papel aluminio, para asegurar la correcta dispersión y reflexión de la luz UV-C, como se muestra en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Reactores junto a la plancha de calentamiento con agitación (a) sistema 1, (b) sistema 2 y (c) interior del reactor 2.

#### 3.1.3. Determinación de la irradiancia de las lámparas UVC

Los resultados de las mediciones realizadas con ayuda del dosímetro digital, tanto al sistema 1 como al sistema 2, se muestran en la Tabla 3.4.

Se puede observar que la mayor irradiancia la obtuvo la lámpara LUV<sub>2</sub>, debido a que, a pesar de encontrarse a 9 cm de la muestra, su potencia era mayor a las lámparas colocadas en el sistema 1.

Niveles/	I		II		III		Lámpara
mediciones	L1	L2	L1	L2	L1	L 2	fija
J m <sup>-2</sup>	354,15	347,18	354,48	393,66	815,12	590,29	1116,49
J m <sup>-2</sup>	372,34	361,33	475,04	423,47	855,39	609,03	1541,50
J m <sup>-2</sup>	391,08	369,85	526,46	453,82	848,36	636,09	1730,67
Media	372,52	359,45	451,99	423,65	839,62	611,81	1462,89
Desviación estándar relativa	4,958	3,186	19,530	7,100	2,562	3,763	21,502

Tabla 3.4. Irradiancia en función de la distancia y su desviación estándar

L<sub>1</sub>=Lámpara 1; L<sub>2</sub>=Lámpara 2.

# 3.1.4. Influencia de la luz UV-C sobre la concentración del xantato isopropílico de sodio

Utilizando la lámpara LUV<sub>2</sub>, en la Figura 3.4 se aprecia una curva descendente, observándose que la degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio va disminuyendo hasta llegar a 5 mg L<sup>-1</sup>, en el tiempo de 60 min de reacción.



**Figura 3.4.** Degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio en el agua sintética [100 mg L<sup>-1</sup>] mediante el uso de lámpara LUV<sub>2</sub>

Como se puede observar en la Figura 3.5, el uso de la lámpara LUV<sub>2</sub> permitió la degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio, en el orden del 77% y 95%, a los 30 y 60 min de reacción, respectivamente. La eficiencia de este fenómeno se debe a la irradiancia de la lámpara utilizada (1462,89 J m<sup>-2</sup>), toda vez que se comprobó que

mediante el uso de las lámparas LUV<sub>1</sub> con menor irradiancia (839,62 y 611,81 J m<sup>-2</sup>), a los 60 min de reacción se alcanza solo el 76% de degradación, tal como se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.5.** Porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio en el agua sintética [100 mg L<sup>-1</sup>] mediante el uso de lámpara LUV<sub>2</sub>.



**Figura 3.6.** Porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio en el agua sintética [100 mg L<sup>-1</sup>] mediante el uso de lámpara LUV<sub>1</sub>.

Adicionalmente, este tratamiento se complementó con el análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO), mediante el cual se verificó la disminución de la carga inicial del contaminante de 141 a 88 mg L<sup>-1</sup>.

Se conoce que uno de los factores que influye o afecta en la cinética de las reacciones es la temperatura; por lo tanto, con ayuda de un termómetro se midió la temperatura inicial y final a los 30 min de reacción en el sistema 2, cuyos resultados fueron de 18.5 °C y 25 °C, en su orden, lo que indica que la temperatura no tuvo ninguna influencia significativa en la cinética de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio, dado que se necesita un incremento de temperatura mayor a los valores obtenidos para que exista dicha alteración.

# 3.1.5. Influencia del proceso de fotocatálisis en la concentración del xantato isopropílico de sodio

En la Figura 3.7 se observa que en el proceso fotocatalítico, a los 30 min de reacción, fue posible obtener una concentración de xantato isopropílico de sodio de 2 mg L<sup>-1</sup>, lo que representa un 98% de degradación del contaminante (Figura 3.8).

Generalmente, la fotocatálisis no suele ser un tratamiento eficaz para la remoción de contaminantes de aguas residuales, puesto que a longitudes de onda mayores a 280 nm se tiene una baja absorción del peróxido de hidrógeno (González *et al.*, 2007).

No obstante, la lámpara  $LUV_2$  presenta una longitud de onda de 254 nm, proporcionando una correcta absorción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que en combinación con la alta irradiancia de la lámpara utilizada permiten una excelente remoción del xantato isopropílico.

Al igual que en el experimento 2, la eficiencia de este proceso se complementó con el análisis de Demanda Química de Oxígeno, registrando una disminución de la carga contaminante del xantato isopropílico de sodio de 141 a 71.96 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 3.7.** Degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio en agua sintética [100 mg L<sup>-1</sup>], mediante proceso fotocatalítico (LUV<sub>2</sub> y peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>]).



**Figura 3.8.** Porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio en agua sintética [100 mg L<sup>-1</sup>], mediante proceso fotocatalítico (LUV<sub>2</sub> y peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>]).

# 3.1.6. Influencia del peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>] en la concentración del xantato isopropílico de sodio

La Figura 3.9 muestra que la degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio disminuyó de 100 a 71 mg L<sup>-1</sup>, en tan solo 30 s de reacción con el peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>], lo que significó un 29% de remoción del contaminante. Transcurrido ese tiempo, la degradación de la concentración del xantato isopropílico fue lenta, llegando a una concentración de 51 mg L<sup>-1</sup>, en el tiempo restante de reacción.



**Figura 3.9.** Degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio [100mgL<sup>-1</sup>], mediante la adición de peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>].

En la Figura 3.10 se aprecia que el máximo porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio alcanzado a los 30 min fue de 49%, en condiciones de pH neutro.

Este resultado no coincide con el obtenido por García-Leiva *et al.* (2019), cuyo estudio demostró que a los 30 min existió un 92% de degradación de la concentración del xantato, en condiciones de pH 9 y concentración de  $H_2O_2$  de 392,9 mg L<sup>-1</sup>. Esto puede deberse a que generalmente se logra una mejor remoción del contaminante a pH ligeramente alcalino (Baltar, 2010).



**Figura 3.10.** Porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio [100 mg L<sup>-1</sup>], mediante la adición de peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>].

## 3.1.7. Influencia del proceso híbrido en la concentración del xantato isopropílico de sodio

La degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio (Figura 3.11) utilizando el tratamiento híbrido, siguió el mismo comportamiento observado en los experimentos 2 y 3, es decir, aplicando la fotocatálisis se presentó una disminución drástica de la concentración de 100 a 30 mg L<sup>-1</sup>, luego se observa una disminución hasta llegar a 26 mg L<sup>-1</sup> en un tiempo de 900 s. A los 930 s, registra un valor de 14 mg L<sup>-1</sup>, para luego permanecer constante (13 mg L<sup>-1</sup>) hasta llegar a los 1800 s.

El proceso fotocatalítico aplicado por 30 s, permitió una remoción del 70% del xantato isopropílico, mientras que, a los 15 min de agitación constante, en el cual sólo hacía efecto el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se obtuvo un incremento del 4% en la remoción del contaminante. Al adicionar 30 s de fotocatálisis, el porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico

aumentó a 86%, para luego mantenerse constante (87%) hasta completar los 15 min de reacción (Figura 3.12).



**Figura 3.11.** Degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio en agua sintética [100 mg L<sup>-1</sup>], mediante la aplicación de proceso híbrido.



**Figura 3.12.** Porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio en agua sintética [100 mg L<sup>-1</sup>], mediante la aplicación de proceso híbrido.

# 3.1.8. Degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio por diferentes tratamientos

La Figura 3.13 muestra como varía la concentración del xantato isopropílico de sodio cuando se evalúa con diferentes tratamientos.



Figura 3.13. Degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio a lo largo del tiempo, utilizando el sistema 2.

Claramente, se observa que el proceso fotocatalítico permitió una mejor remoción del contaminante (98%), mientras que el tratamiento a través de la adición de peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>] fue el que registró el menor porcentaje de degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio (49%).

Es muy llamativo el ensayo híbrido, pues muestra que se puede promover la degradación de xantato isopropílico de sodio sin necesidad de mantener la lámpara encendida durante todo el ensayo. Es posible pensar que el encendido esporádico de la lámpara pueda generar una suerte de "impulso" en la degradación del xantato isopropílico de sodio y facilitar que la degradación continúe con el peróxido de hidrógeno (un agente oxidante) durante el tiempo que la lámpara esté apagada. Las implicaciones prácticas son muy importantes, pues tal enfoque permitiría ahorros energéticos considerables.

# 3.1.9. Estudio de la cinética de las reacciones del xantato isopropílico de sodio en los sistemas 1 y 2

La linealización para determinar la cinética de la reacción del xantato isopropílico de sodio, mediante la aplicación de la luz visible UV-C proveniente de las lámparas LUV<sub>1</sub> y LUV<sub>2</sub>, se

presenta en las Figuras 3.14 y 3.15, en conjunto con su ecuación de regresión lineal mostrada en las Tablas 3.5 y 3.6.



**Figura 3.14.** Cinética de la reacción del xantato isopropílico de sodio [100 mg L<sup>-1</sup>] con la lámpara LUV<sub>1</sub>.

**Tabla 3.5.** Resultados de la cinética de la reacción del xantato isopropílico de sodio 100mg  $L^{-1}$  con la lámpara  $LUV_1$ 

Ecuación	y = a + b*x
Adj. R-Square	0,95413
	Valor
Intercepto	-0,00238
Pendiente (-k)	-0,02546
Constante de velocidad [min-1]	0,02546



**Figura 3.15**. Cinética de la reacción del xantato isopropílico de sodio [100 mg L<sup>-1</sup>] con la lámpara LUV<sub>2</sub>.

Tabla 3.6. Resultados de la cinética de la reacción del xantato isopropílico de sodio 100mg L<sup>-1</sup> con la lámpara LUV2

Ecuación	y = a + b*x			
Adj. R-Square	0,99528			
	Valor			
Intercepto	0,01345			
Pendiente (-k)	-0,05206			
Contante de velocidad [min-1]	0,05206			

Los resultados de las ecuaciones de las regresiones lineales de las reacciones desarrolladas en los sistemas 1 y 2 presentan un coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) de 0,954 y 0,995, respectivamente. En tal virtud, se verificó que la reacción mencionada en el párrafo anterior para ambos sistemas sigue una cinética de primer orden.

En consecuencia, comprobada la cinética, la constante de velocidad de reacción se obtuvo mediante las ecuaciones 3.5 y 3.6, que se presentan a continuación.

$$ln\left(\frac{C_A}{C_{A,0}}\right) = -kt$$
[3.5]

Donde:

C<sub>A</sub>= Concentración del xantato isopropílico de sodio a diferentes tiempos

C<sub>A,0</sub>= Concentración inicial del xantato isopropílico de sodio

k= constante de velocidad

t= tiempo

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A,0}}\right) = -0.02546t$$

$$-k = -0.02546$$

$$k = 0.02546$$
[3.6]

Para la determinación de la constante de velocidad del sistema 2 se realizó el mismo cálculo previamente mostrado.

La cinética de las reacciones ocurridas en los experimentos 2, 3 y 4, no se lograron determinar, debido a que el intervalo de tiempo en el que se evaluó la degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio fue muy amplio. Por dicha razón, al querer establecer el orden de estas reacciones no se obtuvo la cinética de degradación del xantato isopropílico, sino la de sus productos.

# 3.2 Conclusiones

- La lámpara LUV<sub>2</sub> usada en el sistema 2 presentó una mayor irradiancia respecto a la lámpara LUV<sub>1</sub> utilizada en el sistema 1. Se tiene un sistema que brinda una alternativa de irradiación variable que puede ser útil para diversos experimentos.
- El mejor tratamiento para la degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio fue el de fotocatálisis, el mismo que registró el mayor porcentaje de degradación (98 %) en un tiempo de 30 min de reacción, comparado con los tratamientos de aplicación de luz UV-C, adición del peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>] y el híbrido.
- La reacción de degradación del xantato isopropílico de sodio [100 mg L<sup>-1</sup>] mediante la aplicación de las lámparas LUV<sub>1</sub> y LUV<sub>2</sub>, por el tiempo de una hora, siguieron una cinética de primer orden, donde sus constantes de velocidad fueron de 0,0255 y 0,0521 min<sup>-1</sup>, respectivamente.
- El tratamiento híbrido, que implica el uso de peróxido de hidrógeno y el encendido esporádico de la lámpara UV-C aporta información interesante, que puede implicar ahorros energéticos considerables en aplicaciones prácticas del tratamiento. Los resultados sugieren que no es necesario mantener encendida la lámpara todo el tiempo de tratamiento y que la radiación UV-C actuaría a manera de "impulso" para facilitar la degradación promovida por el otro oxidante presente en la solución, el peróxido de hidrógeno.

# 3.3 Recomendaciones

- Trabajar a un pH ligeramente alcalino para obtener mejores resultados en la remoción del xantato isopropílico de sodio, mediante la adición de peróxido de hidrógeno [439 mg L<sup>-1</sup>].
- Estudiar la degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio mediante la aplicación del proceso fotocatalítico, con el uso de óxido de titanio como catalizador.
- Adicionar un tiempo de 30 s en el tratamiento híbrido para obtener una mayor degradación de la concentración del xantato isopropílico de sodio.
- Realizar un estudio que permita validar los resultados obtenidos en el tratamiento híbrido, que combina el peróxido de hidrógeno con la radiación UV-C, en el que la

irradiación con radiación UV-C sea esporádica e intermitente, como una posibilidad de mejorar la eficiencia energética del experimento.

### 4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Affandi, F. A., & Ishak, M. Y. (2019). Impacts of suspended sediment and metal pollution from mining activities on riverine fish population—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(17), 16939–16951. https://doi.org/10.1007/S11356-019-05137-7.
- [2] Afrifa, J., Opoku, Y. K., Gyamerah, E. O., Ashiagbor, G., & Sorkpor, R. D. (2019). The clinical importance of the mercury problem in artisanal small-scale gold mining. *Frontiers in Public Health*, 7, 131. https://doi.org/10.3389/fpubh.2019.00131.
- [3] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology, 135–175. Elsevier Inc.
- [4] Ameta, S. C. (2018). Introduction. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Elsevier Inc.
- [5] Baltar, C. A. M. (2010). Flotação no Tratamento de Minérios (Segunda). EDUFPE.
- [6] Bas, A. D., & Larachi, F. (2019). The effect of flotation collectors on the electrochemical dissolution of gold during cyanidation. *Minerals Engineering*, 130, 48–56. https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2018.10.003.
- [7] Camachem. (18 de noviembre de 2019). ¿Qué son los xantatos y cómo comprar xantatos? Camachem. https://camachem.com/en/blog/post/how-to-buy-xanthates.
- [8] Chen, J., Xu, Z., & Chen, Y. (2020). Structure and reactivity of flotation reagents. Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals, 181–236. Elsevier Inc.
- Chen, X., Hu, Y., Peng, H., & Cao, X. (2015). Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide. *Journal of Central South University*, 22(2), 495–501. https://doi.org/10.1007/s11771-015-2548-0.
- [10] Cifuentes, G., Herrera, C., Siqueira, M. A., & Moura, A. (2013). Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes. *Minerals Engineering*, 45, 88–93. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.001.
- [11] Corporate Finance Institute. (27 de febrero de 2022). Mining Industry Introduction to Mining Financial Concepts. CFI. https://corporatefinanceinstitute.com/ resources/careers/jobs/introduction-to-the-mining-industry/.
- [12] Cuenca Romero, R. J. (2018). Concentración de oro de la mina "San Alfonso" mediante flotación con variación de granulometría y colectores. [Tesis de grado, Universidad del Azuay]. Repositorio Institucional de la Universidad de Azuay

https://dspace.uazuay.edu.ec/bitstream/datos/7914/1/13654.pdf

- [13] Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., & Fernández-González, C. (2019). Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water, 12*(1), 102. https://doi.org/10.3390/W12010102.
- [14] Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z
- [15] Dobson, R. S., & Burgess, J. E. (2007). Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review. *Minerals Engineering*, 20(6), 519–532. https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2006.10.011.
- [16] Dozolme, P. (22 de julio de 2019). Mercury Usage in Gold Mining and Why It Is a Problem. Thought Co. https://www.thoughtco.com/gold-mining-mercury-usage-2367340.
- [17] Dunne, R. (2016). Flotation of Gold and Gold-Bearing Ores. *Gold Ore Processing*, 315–338. Elsevier Inc.
- [18] Eisler, R., & Wiemeyer, S. N. (2004). Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues. Carlos A. Barrios-Guerra (auth.), Dr. George W. Ware (Eds). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, *183*, 21–54. Springer.
- [19] Fu, P., Wang, L., Ma, Y., & Hou, Z. (2020). A comparative study on the degradation of ethyl xanthate collector by O3, UV254nm, UV185+254nm, O3/UV254nm and O3/UV185+254nm processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103628. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103628.
- [20] Galarza, V. (26 de noviembre de 2020). Proyecto de oro Río Blanco se 'contamina' de la actividad minera ilegal. Radio Pichincha. https://www.pichinchacomunicaciones.com.ec/proyecto-de-oro-rio-blanco-secontamina-de-la-actividad-minera-ilegal/.
- [21] García-Leiva, B., Teixeira, L. A. C., & Torem, M. L. (2019). Degradation of xanthate in waters by hydrogen peroxide, fenton and simulated solar photo-fenton processes. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5698–5706. https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.09.037.
- [22] Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2019). Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health, 17*(1), 170. https://doi.org/10.3390/IJERPH17010170.

- [23] Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). Advanced Oxidation Process– Based Nanomaterials for the Remediation of Recalcitrant Pollutants. Nanomaterials for Wastewater Remediation, 33–48. Elsevier Inc.
- [24] Gheibi, M., Eftekhari, M., Akrami, M., Emrani, N., Hajiaghaei-Keshteli, M., Fathollahi-Fard, A. M., & Yazdani, M. (2022). A Sustainable Decision Support System for Drinking Water Systems: Resiliency Improvement against Cyanide Contamination. *Infrastructures*, 7(7), 88. https://doi.org/10.3390/INFRASTRUCTURES7070088.
- [25] Ghime, D., & Ghosh, P. (2020). Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds. Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects. IntechOpen.
- [26] Gobierno de México. (2 de septiembre de 2020). Factores que controlan un yacimiento. Servicio Geológico Mexicano. https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones\_geologicas/Factorescontrol-yacimiento.html.
- [27] González, O., Navarro, M., Bayarri, B., Giménez, J., & Esplugas, S. (2007). Eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada. [Universidad de Barcelona] https://accedacris.ulpgc.es/bitstream/10553/57062/1/Eliminacion\_contaminantes \_aguas\_residuales.pdf.
- [28] Haddaway, N. R., Cooke, S. J., Lesser, P., Macura, B., Nilsson, A. E., Taylor, J. J., & Raito, K. (2019). Evidence of the impacts of metal mining and the effectiveness of mining mitigation measures on social-ecological systems in Arctic and boreal regions: A systematic map protocol. *Environmental Evidence*, 8(1), 1–11. https://doi.org/10.1186/S13750-019-0152-8/TABLES/4.
- [29] HANNA Instruments. (2022). Viales de Reactivo DQO de Alto Rango con Código de Barras, Método de Dicromato (25 pruebas) - HI94754C-25. https://hannachile.com/hi94754c-25-viales-de-reactivos-dqo-de-alto-rango-concodigo-de-barras-metodo-de-dicromato-25-pruebas.
- [30] Hariganesh, S., Vadivel, S., Maruthamani, D., & Rangabhashiyam, S. (2020).
   Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods.
   *Disinfection By-Products in Drinking Water*, 279–304. Environmental Science.
- [31] Hustrulid, W. A., Clark, G. B., & Mero, J. L. (4 de agosto de 2022). Mining | Definition, History, Examples, Types, Effects, & Facts. Britannica. https://www.britannica.com/technology/mining.

- [32] Ichau, M. (2019). Caracterización mineralógica y optimización del proceso en la extracción de oro en una muestra de mina del sector Buenos Aires de la provincia de Imbabura. [Tesis de grada, Universidad Central del Ecuador]. Repositorio Institucional de la Universidad Central del Ecuador http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/19853/1/T-UCE-0008-CQU-183.pdf.
- [33] Jiang, M., Zhang, M., Wang, L., Fei, Y., Wang, S., Núñez-Delgado, A., Bokhari, A., Race, M., Khataee, A., Jaromír Klemeš, J., Xing, L., & Han, N. (2022).
   Photocatalytic degradation of xanthate in flotation plant tailings by TiO2/graphene nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134104.
   https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.134104.
- [34] Khan, R., Jhariya, D. C., & Thakur, G. S. (2016). Impact of Mining Activity on Water
   Resource: An Overview study. *Research Gate*.
   https://www.researchgate.net/publication/301522857.
- [35] Khan, S., & Ali, J. (2018). Chemical analysis of air and water. Donat-P. H\u00e4der y Gilmar S. Erzinger (Eds). *Bioassays: Advanced Methods and Applications*, 21–39. Elsevier Inc.
- [36] Kyzas, G. Z., & Matis, K. A. (2019). The Flotation Process Can Go Green. Processes, 7(3), 138. https://doi.org/10.3390/PR7030138
- [37] Ledakowicz, S., Drozdek, E., Boruta, T., Foszpańczyk, M., Olak-Kucharczyk, M., Zyłła, R., & Gmurek, M. (2019). Impact of hydrogen peroxide on the UVC photolysis of diclofenac and toxicity of the phototransformation products. *International Journal* of Photoenergy, 2019, 1-11. https://doi.org/10.1155/2019/1086704
- [38] Logsdon, M. J., Hagelstein, K., & Mudder, T. I. (2001). El Manejo del Cianuro en la Extracción de Oro. ICME. http://www.ingenieroambiental.com/200/El Manejo del cianuro (ICMM).pdf.
- [39] Machulek Jr., A., Oliveira, S. C., Osugi, M. E., Ferreira, V. S., Quina, F. H., Dantas, R. F., Oliveira, S. L., Casagrande, G. A., Anaissi, F. J., Silva, V. O., Cavalcante, R. P., Gozzi, F., Ramos, D. D., Rosa, A. P. P. da, Santos, A. P. F., Castro, D. C. de, & Nogueira, J. A. (2013). Mohamed Nageeb Rashed (Ed). Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. *Organic Pollutants Monitoring, Risk and Treatment*. IntechOpen.
- [40] Mestanza-Ramón, C., Paz-Mena, S., López-Paredes, C., Jimenez-Gutierrez, M., Herrera-Morales, G., D'orio, G., & Straface, S. (2021). History, current situation and challenges of gold mining in ecuador's litoral region. *Land*, *10*(11).

https://doi.org/10.3390/land10111220.

- [41] Ministerio de Energía y Minas. (22 de mayo de 2019). La pequeña minería de Azuay y El Oro concentran el 86% de la producción nacional de oro – Ministerio de Energía y Minas. https://www.recursosyenergia.gob.ec/la-pequena-mineria-deazuay-y-el-oro-concentran-el-86-de-la-produccion-nacional-de-oro/.
- [42] Olyaei, Y., Aghazadeh, S., Gharabaghi, M., Mamghaderi, H., & Mansouri, J. (2016). Gold, mercury, and silver extraction by chemical and physical separation methods. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*, 45(11), 2784–2789. https://doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30040-1
- [43] Peak, D. (2013). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Methods of Soil Analysis. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.05170-8.
- [44] Poulopoulos, S. G., Yerkinova, A., Ulykbanova, G., & Inglezakis, V. J. (2019). Photocatalytic treatment of organic pollutants in a synthetic wastewater using UV light and combinations of TiO2, H2O2 and Fe(III). 14(5), e0216745. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0216745.
- [45] Puertas, M. (24 de octubre de 2017). Ecuador: la minería en los páramos de Azuay y el temor a perder fuentes de agua. Mongabay. https://es.mongabay.com/2017/10/ecuador-la-mineria-los-paramos-azuay-temorperder-fuentes-agua/.
- [46] Punia, A., & Singh, S. K. (2021). Contamination of water resources in the mining region. Arif Ahamad, Sharf Siddiqui, Pardeep Singh (Eds). Contamination of Water: Health Risk Assessment and Treatment Strategies, 3–17. Elsevier Inc.
- [47] Reinsel, M. (3 de mayo de 2016). Industrial Water Treatment For Inorganic Contaminants Physical Treatment Processes. Water Online. https://www.wateronline.com/doc/industrial-water-treatment-for-inorganiccontaminants-physical-treatment-processes-0001.
- [48] Rocha-Román, L., Olivero-Verbel, J., & Caballero-Gallardo, K. R. (2018). Impacto de la Minería del Oro Asociado con la Contaminación por Mercurio en Suelo Superficial de San Martín de Loba, Sur de Bolívar (Colombia). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(1), 93–102. https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.08.
- [49] Rubio-Clemente, A., Chica, E., & Peñuela, G. (2019). Total coliform inactivation in natural water by UV/H 2 O 2, UV/US, and UV/US/H 2 O 2 systems. Springer: Environmental Science and Pollution Research, 26(5), 4462–4473. https://doi.org/10.1007/S11356-018-3297-Z.

- [50] Rumbo Minero. (12 de mayo de 2020). Equipos de Chancado y Molienda: Granulometría Uniforme en Fragmentos de Roca - Rumbo Minero. https://www.rumbominero.com/revista/informes/equipos-de-chancado-ymolienda-granulometria-uniforme-en-fragmentos-de-roca/.
- [51] Saha, D., Disipio, M., Hoinkis, T., Smelz, E., Thorpe, R., Hensley, D., & Chen, J. (2018). Influence of hydrogen peroxide in enhancing photocatalytic activity of carbon nitride under visible light: An insight into reaction intermediates. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(4), 4927–4936. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.030.
- [52] Saha, P., Mondal, A., & Sarkar, S. (2018). Phytoremediation of cyanide containing steel industrial wastewater by Eichhornia crassipes. *International Journal of Phytoremediation*, 20(12), 1205–1214. https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1375898.
- [53] Shrivastava, A., & Gupta, V. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21-25. https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345.
- [54] Taylor, W. (13 de septiembre de 2017). Advancing flotation process technologies to maximise gold extraction. https://www.global.weir/newsroom/newsarticles/2017/09/13/advancing-flotation-process-technologies-to-maximise-goldextraction/.
- [55] Tobón, C. (2013). Estudio de la Hidrofobicidad de Oro Nativo y su Efecto en la Flotación Espumante Directa [Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional de Colombia https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/20970/43435771.2014.pdf?s equence=1&isAllowed=y.
- [56] Torres, S. (11 de febrero de 2021). Conminución de minerales: Conoce los equipos - Tiempo Minero. https://camiper.com/tiempominero-noticias-en-mineriapara-el-peru-y-el-mundo/conminucion-de-minerales-conoce-los-equipos/.
- [57] Ukaogo, P. O., Ewuzie, U., & Onwuka, C. V. (2020). Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies. *Microorganisms for Sustainable Environment* and Health, 419–429. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8.
- [58] Vilela-Pincay, W., Espinosa-Encarnación, M., & Bravo-González, A. (2020). La contaminación ambiental ocasionada por la minería en la provincia de El Oro.
   *Revista* Internacional de Administración. https://doi.org/10.32719/25506641.2020.8.8.

- [59] Wang, J., & Wang, S. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 126158. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126158.
- [60] Zhang, C., Wang, X., Jiang, S., Zhou, M., Li, F., Bi, X., Xie, S., & Liu, J. (2021). Heavy metal pollution caused by cyanide gold leaching: a case study of gold tailings in central China. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(23). https://doi.org/10.1007/S11356-021-12728-W.
- [61] Zhou, P., Shen, Y., Zhao, S., Li, G., Cui, B., Wei, D., & Shen, Y. (2020). Synthesis of clinoptilolite-supported BiOCI/TiO2 heterojunction nanocomposites with highlyenhanced photocatalytic activity for the complete degradation of xanthates under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 126697. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126697.

## **5 ANEXOS**

#### ANEXO I.

#### Cálculo de la concentración del peróxido de hidrógeno estequiométrico

El cálculo para la concentración de peróxido se basó en la siguiente ecuación química

$$C_{3}H_{7}OCS_{2}^{-} + 17H_{2}O_{2} + 70H^{-} \rightarrow 22H_{2}O + 4HCO_{3}^{-} + 2SO_{4}^{2-}$$

Datos:

Peso molecular H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 34,015 g mol<sup>-1</sup>

Peso molecular xantato isopropílico de sodio: 135,13 g mol-1

Relación estequiométrica [xantato isopropílico]: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] es 1:17

$$C_{H_2O_2} = \frac{100 \ mg}{L} \times \frac{1 \ g}{1000 \ mg} \times \frac{1 \ mol \ xantato}{135.13 \ g \ xantato} \times \frac{17 \ mol \ H_2O_2}{1 \ mol \ xantato} \times \frac{34,015 \ g \ H_2O_2}{1 \ mol \ H_2O_2} \times \frac{1000 \ mg}{1 \ g}$$

$$C_{H_2O_2} = 427,92 \ \frac{mg}{L}$$

#### ANEXO II.

# Determinación de volumen y concentración del peróxido de hidrógeno usado en la experimentación

Volumen solución de xantato isopropílico de sodio: 25 mL

Concentración xantato isopropílico de sodio: 100 mg L<sup>-1</sup>

 $n_{xantato} = 0,025 \text{ mL xantato} \times \frac{100 \text{ mg}}{L} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol xantato}}{135,13 \text{ g xantato}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}}$ 

 $n_{xantato} = 0.0185 \, mmol \, xantato$ 

 $n_{H_2O_2} = 17 \times 0.0186 \ mmol = 0.314 \ mmol \ H_2O_2$ 

$$V_{H_2O_2} = 0,314 \ mmol \ H_2O_2 \times \frac{1 \ mol}{1000 \ mmol} \times \frac{34,015 \ g \ H_2O_2}{1 \ mol \ H_2O_2} \times \frac{100 \ g \ sol \ H_2O_2}{10 \ g \ H_2O_2} \times \frac{1 \ mL \ H_2O_2}{1,1 \ g \ H_2O_2} \times \frac{1000 \ \mu L}{1 \ mL}$$
$$V_{H_2O_2} = 97,3 \ \mu L$$

Se tomó como exceso 2,7 µL, por lo cual, el volumen usado fue de 100 µl

Entonces:

$$n_{H_2O_2} = 100 \ \mu L \ H_2O_2 \times \frac{1 \ mL}{1000 \ \mu l} \times \frac{1.1 \ g \ sol \ H_2O_2}{1 \ mL \ H_2O_2} \times \frac{10 \ g \ H_2O_2}{100 \ sol \ g \ H_2O_2} \times \frac{1 \ mol \ H_2O_2}{34,015 \ g \ H_2O_2} \times \frac{1000 \ mmol}{1 \ mol}$$

$$n_{H_2O_2} = 0.323 \ mmol \ H_2O_2$$

Entonces:

$$X \times 0.0185 \text{ mmol xantato} = 0.323 \text{ mmol } H_2O_2$$

$$X = 17,45 \approx 17.5$$

Por lo tanto:

$$C_{H_2O_2} = \frac{100 \text{ mg}}{L} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol xantato}}{135,13 \text{ g xantato}} \times \frac{17,45 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol } xantato} \times \frac{34,015 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$$

$$C_{H_2O_2} = 439,25 \frac{\text{mg}}{L}$$

# ANEXO III.

#### Cálculo del volumen para solución de peróxido al 10%

Se usó una solución inicial de peróxido de hidrógeno al 30%

Por lo tanto:

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

 $30\% \times V1 = 10\% \times 10 \ mL$ 

$$V1 = \frac{10\% \times 10 \ mL}{30\%}$$

$$V1 = 3.33 \, mL \, H_2 O_2$$