

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

MAESTRÍA DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN
EFLUENTE CIANURADO EN UN FOTO-REACTOR DE FLUJO
CONTINUO**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MÁSTER (MSc.)
EN METALURGIA**

STALIN ALEJANDRO CORONEL OLIVO

DIRECTORA: ING. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA Ph.D

Quito, junio 2020

© Escuela Politécnica Nacional (2020)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

“Yo, Stalin Alejandro Coronel Olivo, declaro bajo juramento que el trabajo 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.

Sin perjuicio de los derechos reconocidos en el primer párrafo del artículo 114 del Código Orgánico de la Economía de los Conocimientos, Creatividad e Innovación –COESC-, cedo los derechos patrimoniales de este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional.”

Ing. Stalin Alejandro Coronel Olivo.
C.I. 1718163924

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Stalin Alejandro Coronel Olivo, bajo mi supervisión.

Ing. Diana Endara Dranichnikova Ph.D.
DIRECTORA DEL PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PII-DEMEX-94-71-2019, que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación y el cumplimiento de este nuevo logro solo se ha podido desarrollar gracias a Dios, que, sin su magnífica conjetura de eventos, momentos, personas y pruebas, no se habría cumplido este objetivo. Definitivamente, los tiempos de Dios son perfectos.

Un especial agradecimiento a mi familia por su incondicional apoyo y cariño, durante todas las etapas de mi vida, incluyendo a esta de estudio. Isabel Olivo, Angel Coronel, Vanessa C., Daniela C., Sebastián C., Olga Cando y Esteban Osorio. Sus consejos, superación y ejemplo me han permitido alcanzar esta meta.

A Dianita Endara, que además de ser una excelente docente y profesional, ha sido una persona loable que me acompañó y dirigió de cerca durante todo el proceso de estudio de esta maestría. Sumo a Ernesto de la Torre, Alicia Guevara y todo el personal administrativo y docente de mi querido departamento de Metalurgia Extractiva, donde sin duda, grandes personas, profesionales y amigos se han formado para toda la vida.

A la primera cohorte de estudiantes de esta maestría por todo el conocimiento y experiencia compartida. Además, por haberme hecho partícipe de todo el estudio pese a las adversidades presentadas a lo largo de la maestría. Qué alegría que nuestro nombre sea recordado como un grupo unido y único: Angela Quishpe, Luis Tapia, Luis Granda, Cristian Feijoo, Freddy Escobar y Stalin Coronel.

A Adriana Astudillo y Ana Belén Lozada, por su inmensa colaboración en el proyecto de investigación aquí presentado. Su calidad profesional es intachable y su estimación única.

A personas que con su motivación y estimación me han permitido sobrellevar y cumplir con todos los objetivos planteados. Stephany Zapata con su carisma y cariño; Personal y grandes amigos de SLB por su disponibilidad y atención.

DEDICATORIA

*A mi querida familia: Isabel Olivo, Angel Coronel, Vanessa Coronel,
Daniela Coronel, Sebastián Coronel y Olga Cando.*

“Haz las cosas difíciles mientras sean fáciles y haz las grandes cosas mientras sean pequeñas. Un viaje de mil millas debe comenzar con un solo paso”

(Lao-Tse)

Estudio de la Degradación Fotocatalítica de un Efluente Cianurado en un Foto-reactor de Flujo Continuo

Coronel, Stalin¹; Endara, Diana¹

¹Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador

Resumen: Se estudió la degradación foto-catalítica de un efluente cianurado en un foto-reactor de flujo continuo mediante un catalizador de TiO₂ soportado en carbón activado (CA-TiO₂). Para esto, se diseñó un reactor con un canal en su interior de área transversal rectangular. En la parte superior se adaptó radiación UV con lámparas de mercurio de 15 W y sobre el canal diseñado se colocaron 9 lechos de CA-TiO₂ y carbón activado (CA) distribuidos de manera homogénea a lo largo de la trayectoria del fluido en el interior del foto-reactor. Se trató 6,60 mL/s de efluente. Se analizó mediante Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Absorción Atómica, Microscopía Electrónica de Barrido y análisis BET de la superficie del carbón activado, la impregnación de TiO₂ sobre el CA. Se evaluaron los procesos de adsorción y degradación foto-catalítica de CN⁻ por separado y en simultáneo con el uso de CA-TiO₂ y CA en concentraciones de 30 g/L, 45 g/L y 60 g/L. Se determinó un tiempo de equilibrio de adsorción en ausencia de luz UV de 24 h, tiempo en el cual se alcanzó una degradación de hasta el 74 % del cianuro libre. Posteriormente se evaluó la degradación foto-catalítica, alcanzándose 99,16 % de degradación de CN⁻ en 24 h de análisis. Durante el proceso en simultáneo, en 24 h se degradó hasta 96,60 % del cianuro libre. De este modo, se determinó que en un reactor de flujo continuo con configuración simple de CA-TiO₂ colocados en forma de lechos, el proceso foto-degradante de CN⁻ es mejorado considerablemente sin tener pérdidas considerables de foto-catalizador. Se observó que bajo flujo continuo se tuvo mayor incidencia de la luz UV en el seno del fluido, lo que permitió señalar que el CA no solo contribuye con la capacidad de adsorción de este contaminante, sino también contribuye en el proceso foto-degradativo.

Palabras clave: Cianuro, carbón activado, compuesto, dióxido de titanio, flujo continuo, degradación foto-catalítica

Study of Photocatalytic Degradation of a Cyanided Effluent in a Continuous Flow Photo-reactor

Abstract: The photo-catalytic degradation of a cyanide effluent in a continuous flow photo-reactor was studied using a TiO₂ catalyst supported on activated carbon (CA-TiO₂). For this, a rectangular cross-sectional channel inside photo-reactor was designed. In the upper reactor part, UV radiation was adapted with 15 W mercury lamps on the channel while 9 beds of CA-TiO₂ and activated carbon (CA) were put on distributed homogeneously along the path of the fluid inside of the photo reactor. 6,60 ml/s of effluent was treated. The catalysts were analyzed by Infrared Spectrometry with Fourier Transform (FTIR), Atomic Absorption (AA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and analysis of the surface of activated carbon BET. Photocatalytic CN⁻ adsorption and degradation processes were evaluated separately and simultaneously with the use of AC and CA-TiO₂ in concentrations of 30 g/L, 45 g/L and 60 g/L. An adsorption equilibrium time of 24 h in absence of UV light was determined. At that time, 74% of free cyanide was degraded. Subsequently, the photocatalytic degradation was evaluated reaching 99.16% degradation of CN⁻ in 24 h of analysis. During the simultaneous process, within 24 hours, up to 96.60% of the free cyanide was degraded. In this way, it is determined that in a continuous flow reactor with simple configuration of CA-TiO₂ placed in beds, the CN⁻ photo-degrading process is significantly improved. Also, at the test designed conditions, there was a higher incidence of UV light within the fluid, which showed that CA not only contributes to the adsorption capacity of this pollutant, but also improves to the photo-degradative process.

Keywords: Cyanide, activated carbon, compound, titanium dioxide, continuous flow, photocatalytic degradation.

1. INTRODUCCIÓN

El cianuro es una sustancia con elevada toxicidad que puede causar efectos letales en los humanos y en los sistemas naturales. Su acción es rápida, una vez ingerido o inhalado. Cuando se introduce en el cuerpo humano impide el transporte de oxígeno lo que afecta al proceso de respiración celular, causando en el peor de los casos asfixia (Lin, Gu, Cui y Lui, 2018; Safavi, Asadollahfardi y Darban, 2017).

La cianuración es la operación más utilizada para la recuperación de oro en la industria minera. La solución de cianuro que se usa para lixiviar el oro contiene valores entre 3-300 mg/L de NaCN (Lin et al., 2018). En Ecuador, procesos como la cianuración con carbón en pulpa (CIP) generan efluentes con concentraciones de cianuro superiores a 500 mg/L. Según el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, TULSMA, la concentración de cianuro en el agua apta para el consumo humano y doméstico no debe exceder concentraciones de 0,1 mg/L (TULSMA, 2015). Las sales de cianuro son solubles en agua, lo que

posibilita la formación de sus iones (Ecuación (1)). El NaCN tiene una solubilidad de 48g/100cc a 25 °C con un contenido relativo del 53,1% (Pérez e Higuera, 2008).



Los iones cianuro CN^- en medio acuoso, pueden hidrolizarse u oxidarse dependiendo de las condiciones de pH y potencial redox. A pH menores a 10,5 el cianuro se hidroliza para formar cianuro de hidrógeno (HCN) e iones hidroxilo (OH^-), Ecuación (1). El HCN al ser un ácido débil se disocia fácilmente en agua según la Ecuación (2) (Pérez et al., 2008).



En la Figura 1 se observa el equilibrio de estas reacciones en función del pH. A pH mayores que 10, más del 90% del cianuro total se encuentra como CN^- y el mismo porcentaje, a pH menores que 8 forma HCN (Pérez et al., 2008).

El cianuro libre y el HCN puede oxidarse a temperatura ambiente para formar cianato (CNO^-) en contacto con el aire de acuerdo a las Ecuaciones (3) y (4). Sin embargo, estas reacciones siguen una cinética extremadamente lenta por lo que se puede emplear un catalizador para acelerarlas (Pérez et al., 2008).

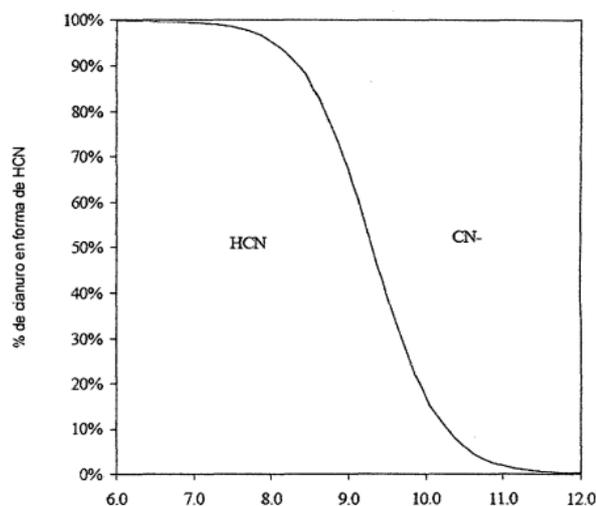


Figura 1. Equilibrio CN^- -HCN en función del pH (Pérez et al, 2008).

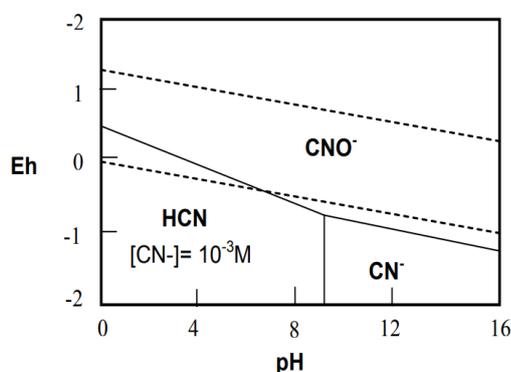
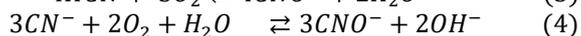


Figura 2. Diagrama potencial vs. pH para el sistema $CN-H_2O$ a 25°C (Pérez et al., 2008).



En la Figura 2, se representa el diagrama de Pourbaix para las especies mencionadas, así se pueden determinar las condiciones de operación termodinámicamente favorables para la oxidación del cianuro. La oxidación catalítica del cianuro en fase acuosa, está representada por una cinética de primer orden respecto al cianuro, Ecuación (5) (Stoyonova, Christoskova y Georgieva, 2004).

$$\ln[CN^-]_t = \ln[CN^-]_o - k_1 t \quad (5)$$

Donde:

$[CN^-]_t$ = Concentración del ión cianuro al tiempo t.

$[CN^-]_o$ = Concentración inicial del ión cianuro.

k_1 = Constante de velocidad específica de la reacción.

t = Tiempo

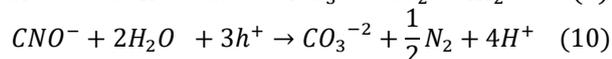
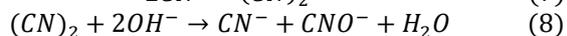
Con el objetivo de cumplir con los estándares de descarga referentes a la concentración de cianuro, se han desarrollado varios procesos para el tratamiento de efluentes cianurados. Se han utilizado procesos físicos, biológicos y químicos. Entre los procesos comúnmente usados están la oxidación química, la cloración alcalina, la oxidación con peróxido de hidrógeno, el proceso INCO (depuración con SO_2 y aire), la oxidación con ácido de Caro y ozonización. La cloración es el proceso más utilizado y es muy eficiente en la eliminación de cianuro, sin embargo, presenta ciertas desventajas, una de ellas es la generación de compuestos intermedios tóxicos los cuales deben ser tratados por lo que el proceso resulta costoso (Pueyo, Miguel, Mosteo, Ovelheiro y Ormand, 2017; Guo, Wang, Zhao, Liu, Chang, Zhao, 2019).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se han estudiado de forma extensiva en la remoción de diferentes contaminantes. La fotocatalisis es una técnica efectiva para el tratamiento sustancias tóxicas, incluido el cianuro. Los radicales hidroxilo, son consideradas como las especies oxigenadas más reactivas dentro de los POAs debido a su elevado potencial de oxidación y a su naturaleza no selectiva (Núñez, Hernández, Hinojosa, Guzmán, Villanueva y Maya, 2019; Betancourt, Hernández, Colina, Bustillo, Rehmann y Machuca, 2019).

Se han probado varios fotocatalizadores, entre ellos los semiconductores para la eliminación de contaminantes acuosos y se ha evidenciado dificultades relacionadas a la estabilidad de este material al ser irradiado en agua; se conoce que el dióxido de titanio TiO_2 , fase anatasa, resulta ser el fotocatalizador más confiable bajo estas condiciones (Hernández, Coronado, Maira, Soria, Loddo y Augugliaro, 2002). Mediante radiación UV incidente sobre este semiconductor, la superficie se excita energéticamente tal que se genera momentáneamente el par electrón/hueco (e^-/h^+) debido a que electrones de la banda de valencia son transferidos a la banda de conducción. Este mecanismo se utiliza para que los huecos generados junto con el contacto con agua, generen radicales hidroxilo encargados de la

oxidación foto-catalítica del cianuro libre presente en la solución. Este mecanismo, asociado a la presencia de otros materiales que aportan en la degradación de cianuro libre tales como la adsorción, podrían mejorar el proceso oxidativo. (Baeissa, 2015).

Inicialmente, en solución acuosa, el cianuro se dimeriza para formar cianógeno como consecuencia de reacción con los iones hidroxilos formados. Este último, sufre una transformación en medio alcalino para dar lugar a la formación de cianato. Este compuesto producido continua oxidándose y forma nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2), las reacciones de este proceso se muestran en las Ecuaciones (6), (7), (8), (9) y (10) (Chiang, 2002).



El TiO_2 es considerado como un fotocatalizador no tóxico que puede ser reutilizado varias veces sin reducir su actividad catalítica de oxidación de contaminantes en aguas residuales bajo luz ultravioleta. Sin embargo, se han presentado algunas desventajas en la degradación fotocatalítica debido a su tamaño granulométrico de $74 \mu\text{m}$ (material pulverizado). A este tamaño de grano, durante el proceso de interacción con el contaminante y el seno del fluido, este semiconductor es movilizado, de manera que al final del proceso de degradación de contaminantes, se requeriría de un proceso de filtración o recuperación de este material que representaría considerables costos asociados. Además, cuando el TiO_2 es movilizado en forma de suspensión, puede producir efectos de “apantallamientos”, los cuales hacen que la radiación incidente no pueda excitar la superficie del foto-catalizador (turbiedad en el efluente tratado).

Varios estudios recientes muestran que el carbón activado resulta útil para inmovilizar al TiO_2 debido a que además de usarse como soporte, puede utilizarse como co-adsorbente y gracias a su alta capacidad de adsorción dada por su estructura porosa, puede mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 (Baeissa, 2015; Koohestani y Kathiboleslam, 2015).

El carbón activado (CA) es un buen soporte, puesto que desarrolla un efecto sinérgico adsorción-degradación de acuerdo con su química superficial, además de sus características específicas de elevada área superficial, dureza y granulometría (Omri, Lambert, Geen, Bennour y Benzina, 2014). En las últimas dos décadas se han desarrollado varios estudios sobre el uso de dióxido de titanio como fotocatalizador en la degradación del cianuro en solución acuosa. Estudios recientes han analizado los factores que afectan la degradación del cianuro por la fotocatalisis de TiO_2 , incluido el pH, la presencia de radicales hidroxilo o la presencia de compuestos orgánicos (Marugán, Grieken,

Cassano y Alfano, 2008; Pueyo, et al., 2017; Ijadpanah, Dehestaniathar, Khodadabi, Zolfaghari y Saeedzadeh, 2016). Además, como estrategia para mejorar estos procesos, se ha planteado el diseño de reactores fotocatalíticos en configuración diferente al “Batch” debido a que en este caso se requieren tiempos prolongados para alcanzar remociones de cianuro importantes (>90%). En un reactor tipo Batch, los espesores de líquido formados desde la base de los contenedores hasta la altura que forma el líquido, hacen que la luz UV tenga contacto principalmente a nivel superficial (sin considerable ingreso y disipación en el seno de la muestra), disminuyendo la activación del fotocatalizador y consecuentemente la degradación de cianuro (Omri, et al., 2014; Velasco, Carmona, Matos y Ania, 2014). Motheg, Ommen, Appel y Kreutzer, (2014), probaron un reactor multi-fásico de flujo continuo en la oxidación fotocatalítica de cianuro usando TiO_2 como fotocatalizador. El reactor luego fue escalado para degradar cianuro a nivel industrial. En el estudio realizado por Malato, Blanco, Vidal, Fernández, Cáceres, Trincadoy Vincent, (2002), se utilizó TiO_2 como fotocatalizador y un foto-reactor CPC (Compound Parabolic Collector) para la degradación de cianuro a escala industrial. El uso de este procedimiento resultó ser eficiente y comercialmente competitivo. Sin embargo, el elevado costo de la fabricación y mantenimiento de este tipo de reactores, hacen que reactores de configuraciones con fácil acceso de fluido y adición de otros catalizadores, sean un gran atractivo para mejorar la degradación de efluentes cianurados y otros contaminantes.

En el contexto señalado, este trabajo presenta una alternativa para la oxidación de cianuro contenido en efluentes industriales. Como parte fundamental de la investigación, se propone el uso de un foto-reactor de flujo continuo para la degradación del cianuro, usando TiO_2 como fotocatalizador, carbón activado (CA) como soporte del dióxido de titanio y luz UV como fuente de energía.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

Se utilizó TiO_2 comercial Degussa P-25 (99% anatasa) grado analítico y carbón activado comercial granular CALGON GRC-20 ® producido a partir de cuesco de coco y activado mediante vapor de agua. Se trabajó con soluciones sintéticas de NaCN.

2.2 Construcción del foto-reactor

Se construyó un reactor con material de vidrio en su interior y recubierto por una caja de madera para aislar al fluido que atravesase por su seno de las condiciones externas. A la caja externa de aislamiento, se acoplaron lámparas de mercurio de 15 W ubicadas en paralelo en la parte superior del reactor que consiste en una tapa móvil para poder acceder al interior del reactor. El diseño, dimensiones y materiales de construcción del foto-reactor fueron evaluadas en concordancia a observaciones recalculadas en otras investigaciones que han abarcado la fotocatalisis heterogénea de CN^- y otros

contaminantes recalcitrantes. Se tomó las recomendaciones emitidas para lograr una degradación considerable mediante el uso de materiales catalizadores, materiales compuestos o compósitos tales como el carbón activado con TiO_2 depositado en su superficie. De esta manera, las dimensiones evaluadas en el diseño del reactor en su estructura y base fueron de un rectángulo de 135 cm de largo, 50 cm de ancho, con paredes y placas de altura de 9 cm colocadas perpendicularmente en la parte interna de esta estructura para formar un sendero por el cual atravesó el fluido de análisis. Las placas colocadas perpendicularmente tuvieron una longitud de 46 cm y altura de 4 cm. El material de contacto con el fluido de análisis fue de vidrio, mientras que la parte exterior se construyó de madera para aislar el entorno del fluido de análisis. Se colocaron bases bajo un extremo del reactor tal que se forme al menos 5° en relación al nivel horizontal (siendo el extremo más elevado por donde ingresó el fluido y el menos elevado por donde sale el efluente tratado), para que el sistema por acción de la gravedad siga un curso estable y pueda atravesar el sendero formado en el interior del reactor. Se consideró una altura menor con relación a las paredes colocadas como parte externa, con la finalidad de que las lámparas adaptadas en la parte externa superior del reactor, en la tapa de madera, puedan descender lo máximo posible hacia el fluido de análisis. Esto, en aras de obtener la mayor proximidad entre las lámparas UV, el foto-catalizador y el fluido de análisis.

Se determinaron las condiciones óptimas de operación mediante el análisis de las siguientes variables: caudal de operación estable en el reactor, espesor de la capa líquida formada, tiempo de residencia de la solución cianurada en el foto-reactor y concentración del catalizador/compósito (Rajeshwar, De Tacconi y Chenthamarakshan, 2001).

2.3 Formación del compósito Carbón activado-Dióxido de titanio (TiO_2 -CA), utilizado como catalizador en la degradación fotocatalítica del cianuro

2.3.1 Caracterización física y química del carbón activado GCR-20

Se determinó el área superficial, volumen y diámetro de poro del carbón activado GCR-20 mediante la técnica de Análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Quantachrome Instruments Nova 4200e). Mediante el uso de tamices analíticos, se realizó un análisis granulométrico para determinar el d_{80} de este material; también se obtuvo la humedad, el contenido de material volátil, de cenizas y de carbón fijo asociados al CA de acuerdo con las normas ASTM-D3173, ASTM-D3175 y ASTM-D3174, respectivamente. Se analizó la superficie del carbón activado mediante las técnicas de análisis FTIR y MEB, para determinar posibles enlaces característicos de grupos funcionales existentes en la superficie del carbón y, observar la porosidad, textura y caracterización química cualitativa de la superficie del CA.

2.3.2 Impregnación del TiO_2 sobre el CA

Previo a la formación del compósito TiO_2 -CA, se realizó un lavado del CA con agua destilada en un sistema agitado hasta

que la superficie este totalmente limpia, después se filtró y se secó el CA.

Para la formación del compósito se empleó un método de contacto seguido de calentamiento, para ello se utilizaron 1 g de TiO_2 y 100 g de CA, los cuales se añadieron a 350 mL de agua destilada. El sistema se agitó durante 2 h y se calentó hasta que el agua sea evaporada completamente. Se lavó repetidamente el compósito obtenido con agua destilada hasta eliminar el exceso de TiO_2 en la solución de lavado. Finalmente el producto se secó durante 2 h a 110°C . (Richald, 2015; Murillo, 2014).

2.4 Evaluación del compósito obtenido

Se determinó la variación del área específica del carbón activado impregnado con TiO_2 , mediante análisis BET y se analizaron posibles variaciones en los grupos funcionales mediante el análisis FTIR después de impregnar el TiO_2 sobre la superficie del CA. (Asiltürk y Şener, 2012)

Se obtuvo el porcentaje en peso ($\%_{w-w}$) de Ti impregnado en el carbón activado mediante la técnica de análisis de absorción atómica AA (Perkin Elmer Analyst 300) y espectrofotometría de masas acoplada a plasma inducido (ICP) previa disgregación ácida vía microondas automático (ETHOS ONE – Milestone).

Se obtuvieron imágenes morfológicas del carbón activado virgen y el carbón impregnado con dióxido de titanio por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), (Tescan - Vega).

2.5 Adsorción del cianuro en el carbón activado

2.5.1 Equilibrio de adsorción con el carbón activado virgen

Se realizaron ensayos de adsorción con disposición de carbón activado virgen en concentraciones de 30, 45 y 60 g/L en el foto-reactor diseñado, en 5 L de solución sintética de NaCN de concentración 500 mg/L. Se evaluó la adsorción en el foto-reactor en completa oscuridad y a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$). Se estableció un sistema de flujo continuo con recirculación, para lo cual se utilizó una bomba peristáltica (Geopump). El tiempo de análisis fue de 24 h, tiempo durante el cual se tomaron alícuotas de la solución en un punto establecido del reactor, y se determinó la concentración de cianuro libre mediante titulación volumétrica con una solución de AgNO_3 (0,2256 N) y KI al 10% como indicador. El pH de trabajo fue de 10,5 para evitar la formación y evaporación del HCN, y fue regulado mediante la adición de una solución de NaOH.

2.5.2 Equilibrio de adsorción con el compósito TiO_2 -CA

Debido a que la adsorción del cianuro sobre el carbón activado sucede de forma simultánea al proceso de degradación fotocatalítica, se realizaron ensayos de adsorción y fotodegradación por separado (Velasco et al., 2014). Para ello se emplearon concentraciones de 30, 45 y 60 mg/L del

compósito y 5 L de solución sintética de NaCN de concentración 500 mg/L. Se inició con el ensayo de adsorción que fue realizado en completa oscuridad por un tiempo de 24 h, inmediatamente después se encendieron las lámparas UV para evaluar la foto-degradación del cianuro con el compósito TiO₂-CA en las siguientes 24 h. Durante el tiempo de operación se tomaron alícuotas de la solución cianurada para determinar la concentración de cianuro mediante titulación.

2.5.3 Isotermas de adsorción

La adsorción de cianuro se estudió empleando el modelo matemático de la isoterma de Langmuir, para ello se prepararon soluciones de NaCN de concentraciones iniciales correspondientes a 200, 400, 600, 800 y 1000 mg/L. Los ensayos de adsorción se realizaron en batch, con un volumen de solución de NaCN de 50 mL, y 0.05 g de CA y compósito, en un sistema agitado durante 24 h. Se utilizó la relación matemática descrita en la Ecuación (11) (Matos et al., 2007):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} * C_e + \frac{1}{q_{\max} * b} \quad (11)$$

Dónde: C_e: (mg/L) Concentración de cianuro alcanzada en equilibrio post-adsorción; q_e: (mg/g) Masa de cianuro adsorbido (mg) por masa de CA/Compósito utilizado (g); q_{max}: (mg/g). Masa máxima de cianuro adsorbida por 1 g de CA/Compósito y; b: (L/g) Variable independiente referente a la energía libre de adsorción.

2.6 Evaluación de la fotodegradación de cianuro con el uso del compósito TiO₂-CA

Las concentraciones de compósito TiO₂-CA empleadas en la degradación de cianuro fueron de 30, 45 y 60 mg/L. Los ensayos de fotodegradación se llevaron a cabo durante 24 h

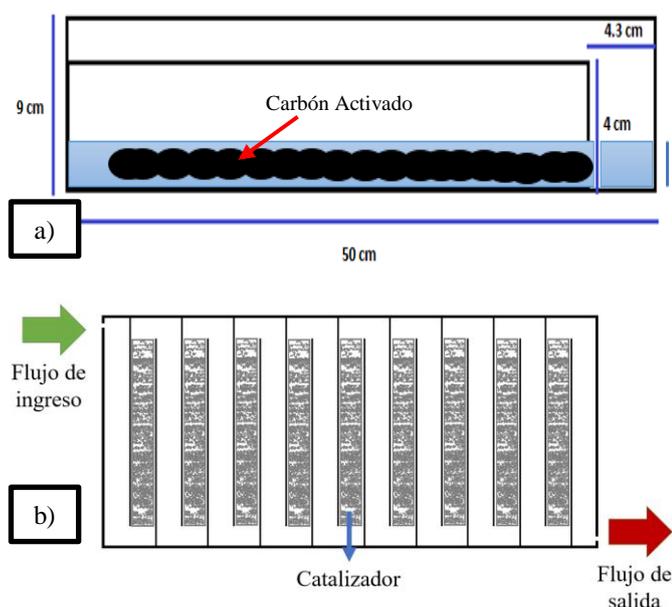


Figura 4. Distribución de lechos de CA y CA-TiO₂ durante el proceso de adsorción y degradación foto-catalítica del ion cianuro en el foto-reactor (a) vista frontal; (b) Vista superior

con irradiación de luz UV provenientes de las fuentes instaladas en el foto-reactor. La concentración y volumen de la solución sintética corresponde a las descritas en la sección 2.5.1. Para tener una base comparativa sobre el proceso de degradación foto-catalítica de cada uno de los materiales ingresados en el foto-reactor, se ensayó con luz UV la foto-degradación del cianuro libre con CA virgen (saturado de CN⁻ previamente) y TiO₂, en concentraciones de 60 g/L y 0,45 g/L, respectivamente. Estos montos corresponden a las mayores concentraciones a probar de los materiales a ingresar en el interior del foto-reactor.

Finalizado el ensayo de fotodegradación, se tomaron muestras de la solución remanente para determinar la concentración de titanio y sodio disuelto mediante Absorción Atómica (AA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Construcción del foto-reactor

Con base a lo expuesto por Tanveer y Tezcanli (2013) que demostró que el uso de tubos para llevar a cabo la degradación foto-catalítica, puede presentar apantallamientos de la luz UV en el fluido de análisis y que el material de la tubería tiene incidencia sobre la cantidad de radiación recibida directamente sobre foto-catalizadores, se optó por evitar cualquier posible interferencia material entre la radiación UV emitida desde las lámparas del foto-reactor con el fluido de análisis y catalizadores agregados. De esta manera, el foto-reactor consistió de una parte interna de vidrio que sostenga la base del reactor, con la parte superior hueca y una parte externa construida de madera para aislar al reactor de las condiciones ambientales y sostenga las lámparas de vapor de mercurio de baja presión.

Para la base del reactor (parte interna), se utilizó vidrio de 0,30 cm de espesor para diseñar la estructura fija debido a sus características inertes hacia el fenómeno desarrollado de foto-catalisis heterogénea. Se utilizó silicona para las uniones entre las placas y piezas de este material. De acuerdo con las recomendaciones realizadas en trabajos de investigación tales como Blanco-Gálvez et al, (2008) y Peñuela et al, (2005), se diseñó una superficie que permita una exposición homogénea del fluido de análisis hacia la emisión de luz UV. De esta manera, se diseñó un contorno rectangular y base plana con la finalidad de que el fluido que atravesase por el reactor, forme una capa delgada de espesor uniforme en todo el área de contacto entre el reactor, el fluido de análisis y la luz UV.

Dentro del contorno rectangular formado, se dividió el área de contacto con el fluido mediante el uso de 18 placas de vidrio del mismo espesor (3 mm). Ensambladas a la pared del reactor perpendicularmente y de manera alternada como se observa en la Figura 3. Esto, permitió brindar un direccionamiento al fluido de análisis que ingresó con la ayuda de una bomba peristáltica, Geopump. Como se observa en las Figuras 4a y 4b, se dispuso de una distribución de CA o compósitos formados (CA-TiO₂) en el seno del reactor, tal que se utilizaron lechos fijos. Para esto, se utilizaron mallas rellenas

de este material en 9 camas distribuidas como se observa en la Fig. 4c. Esta distribución de CA o CA-TiO₂ se utilizó para que el fluido pueda ser sujeto a ambos procesos: Adsorción de CN⁻, en los lechos ingresados y fotocatalisis heterogénea en la parte libre de lechos si TiO₂ fue transportado con el movimiento del fluido. De esta manera, ambos procesos pudieron llevarse a cabo durante la operación del foto-reactor.

Se evaluaron las condiciones operativas del foto-reactor tal que se formó una delgada capa de fluido a lo largo del equipo diseñado, que superó la altura de cada lecho de CA o CA-TiO₂ que se utilizó durante la adsorción y degradación foto-catalítica del efluente cianurado (altura aproximada de 4 mm). Para esto, se realizaron pruebas a las 4 potencias de succión de la Geopump y se midieron los parámetros de altura de la capa de líquido formada y caudal generado por la bomba. Los mejores valores obtenidos fueron: Potencia 1 (120 RPM) en la bomba peristáltica acoplada al foto-reactor, la cual permitió alcanzar un caudal de 6,60 mL/s junto con una altura aproximada de 0,80 cm de capa de líquido generado a estas condiciones. Se escogieron estas condiciones de operación con base en la estabilidad que presenta la altura de la capa de líquido, y tomando un caudal que permita mayor contacto entre los lechos de CA y CA-TiO₂ en la solución cianurada en estudio.

3.2 Formación del compuesto Carbón activado - dióxido de titanio (TiO₂-CA), utilizado como catalizador en la degradación fotocatalítica del cianuro

3.2.1 Caracterización física y química del carbón activado GCR-20

En la Tabla 1 se detallan los valores de la caracterización física y química del carbón activado GRC-20.

3.2.1.1 Caracterización física del carbón activado

Con base en los resultados obtenidos del método de análisis BET, el CA utilizado como soporte para el TiO₂ presentó una elevada superficie específica de 1336,27 m²/g lo cual beneficiaría la adsorción de contaminantes tales como el CN⁻. No obstante, para la deposición del foto-catalizador, los valores de diámetro y volumen de micro-poro menores al tamaño granulométrico del TiO₂ (170 nm), señalarían que la impregnación de este reactivo se realiza mayoritariamente en la superficie externa del CA. Esto permitiría que la luz UV generada durante un proceso foto-catalítico, excite a la mayoría de TiO₂ depositada sobre el soporte al encontrarse de manera superficial. De este modo, y en concordancia con Huanosta-Gutiérrez et al. (2012), el soporte de CA en estudio permitiría mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ depositado en la superficie externa del CA, al ser expuesto directamente a la radiación UV.

3.2.1.2. Caracterización química

Mediante el análisis proximal realizado sobre el CA en estudio, se obtuvo como porcentaje de carbón fijo, 79,55 % de

Tabla 1. Resultados de la caracterización física y química del CA

Característica	Valor	Unidades
S _{BET}	1336,27	m ² /g
V _{micro}	0,55	cm ³ /g
Φ _{micro}	58,88	Å
Granulometría d ₅₀	3,10	mm
Humedad	6,82	%
Volátiles	5,79	%
Cenizas	7,85	%
Carbón fijo	79,55	%

la matriz de carbón analizada. Este resultado junto con los valores obtenidos de humedad, material volátil y cenizas del CA GRC-20 expuestos en la Tabla 1, señalaron que el material a utilizarse no es considerablemente modificable en su estructura carbonosa cuando es expuesto a condiciones de agitación mecánica y calentamiento. Esto, indicaría que el CA presentó resistencia y estabilidad, propiedades adquiridas de un material de origen, cuesco de coco (material duro). De esta manera, se tiene buenas propiedades químicas y mecánicas para ser sujeto a la impregnación de TiO₂ y ser usado como soporte. Por otra parte, como se detalla en la Figura 5, se analizó mediante FTIR al CA. Se detectaron posibles grupos funcionales sobre la superficie del CA. De manera marcada se determinó presencia de enlaces cercanos a la longitud de onda de 3400 cm⁻¹ de -O-H característicos de grupos hidroxilos (Sun et al., 2013). Próximo al valor de 1600 cm⁻¹ se obtuvo presencia de enlaces C=C y C=O por posibles grupos funcionales aromáticos, lo cual fue consistente con la presencia de picos en 1560 cm⁻¹ que son generados por vibración de los enlaces C=C de compuestos aromáticos (Alam, Wan y McNally, 2016). El pico más representativo fue el de grupos fenólicos (1360 cm⁻¹) con un valor cercano al valor detectado en otros estudios (Sun et al., 2013; Ewecharoen, Thiravetyan, Wendel y Bertagnolli, 2009), que predomina en la superficie del CA utilizado como soporte de foto-catalizador en el presente estudio. Las bandas obtenidas también indicaron posible presencia de enlaces C=S a una longitud de onda aproximada a 1300 cm⁻¹ (Xiaodong et al., 2007).

3.3 Evaluación del compuesto obtenido.

Una vez realizada la deposición del TiO₂ sobre el carbón activado, los resultados del análisis BET realizado sobre el compuesto refleja una reducción en la superficie específica que mostraría que el foto-catalizador impregnado ocuparía la superficie del CA y parte de la porosidad total. De acuerdo con Coronel et al., (2020), se estaría impregnando a nivel de la mesoporosidad, tomando en consideración del tamaño granulométrico del TiO₂ (170 nm). Mediante el análisis ICP masas realizado a la muestra de compuesto tras disgregación acida, se determinó 0,27 % de Titanio en peso, lo que indica que parte del foto-catalizador efectivamente fue impregnado sobre el soporte de CA mediante el método de deposición a sequedad. Una vez formado el CA-TiO₂ por deposición de TiO₂ en la superficie del CA, se analizó a este material compuesto mediante FTIR. Se observaron dos picos sobresalientes en relación a la banda obtenida con el carbón activado virgen como se puede observar en la Figura 5.

El pico obtenido en la longitud de onda de 2332 cm^{-1} podría atribuirse a la formación de enlaces S-H, que junto con el pico representativo obtenido en longitud de onda de 1360 cm^{-1} (en menor proyección con respecto al de la banda de CA), señalaría que a pesar de desarrollarse una deposición física de TiO_2 sobre la superficie del CA de acuerdo con el procedimiento seguido en este estudio, se tiene un cambio en el grupo funcional C=S, formándose S-H (Xiaodong et al., 2007), esto indicaría que parte del azufre está siendo extraído durante el proceso de ebullición y secado del CA- TiO_2 . Otro pico adicional se observa en la longitud de onda 675 cm^{-1} , correspondiente a posibles grupos funcionales con enlaces tipo -C-H, -O-H y -N-H, que pudieron haberse desarrollado durante el proceso de ebullición con el agua y agitación, haciendo que hidrógeno ingresado en el agua destilada, pueda ser enlazado por acción de grupos hidroxilos existentes en la superficie del CA (Bansdoz & Ania, 2006; Ewecharoen et al., 2009).

La superficie del CA y CA- TiO_2 fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con el uso de mapeo químico elemental. Este análisis permitió observar que existió impregnación de Ti sobre la superficie del CA, como se observa en las imágenes de la Figura 6. En la imagen 6a y 6b, gran parte de la superficie de CA tiene porosidad regular con sitios activos de diámetro mayor. En estos espacios se estimaría que el TiO_2 fue depositado aprovechando las ramificaciones hacia el interior del grano de CA (Baek et al. 2013). Esto puede ser verificado en la imagen 6c, en donde se observó deposiciones de foto-catalizador en partes específicas donde los granos de TiO_2 pueden ser impregnados y adheridos en la superficie del CA, que de acuerdo a lo observado, se presentó en forma de aglomerados.

La concentración de Ti, de 0,27 w/w obtenido con el análisis de ICP masas mencionada anteriormente, pudo verse reflejado en la Figura 6b, en la cual mediante el uso de mapeo químico realizado sobre la micrografía obtenida, se observa Ti elemental depositado sobre la superficie del CA, así como carbono en la matriz donde se soportó al TiO_2 .

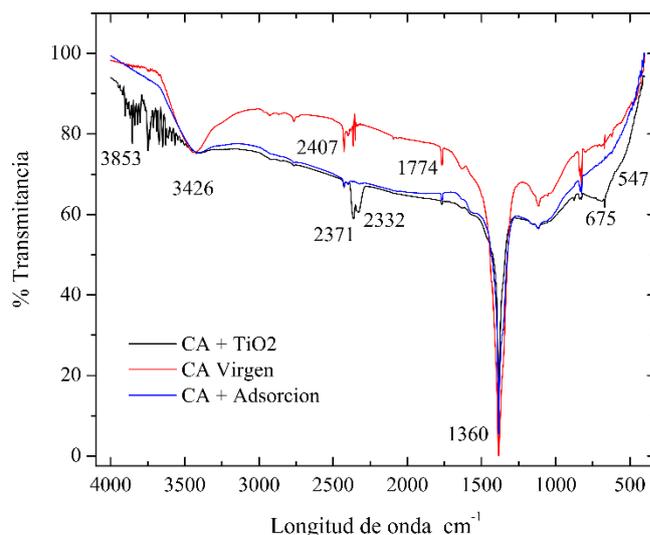


Figura 5. Análisis FTIR realizado sobre el CA, CA- TiO_2 y CA- TiO_2 resultante del proceso de adsorción de CN^- .

3.4 Adsorción del cianuro en el carbón activado.

3.4.1 Equilibrio de adsorción con el carbón activado virgen y compuesto TiO_2 -CA

A través de ensayos de adsorción de CN^- sobre el CA, se determinó un tiempo de equilibrio de adsorción requerido de 24 h. De esta manera, se procedió a realizar ensayos de adsorción a diferentes concentraciones de CA y CA- TiO_2 en el foto-reactor. Los resultados de los ensayos realizados pueden observarse en las Figuras 7a y 7c. La disposición evaluada de lechos de CA y CA- TiO_2 en el interior del foto-reactor, a condiciones de oscuridad durante la adsorción, contribuyeron para que la reducción de concentración de cianuro libre presente un comportamiento estable durante las 24 h de evaluación. Como se observa en la Fig. 7a. Para las concentraciones de 30, 45 y 60 g/L evaluadas de CA y CA- TiO_2 en forma de 9 lechos en el interior del foto-reactor, se

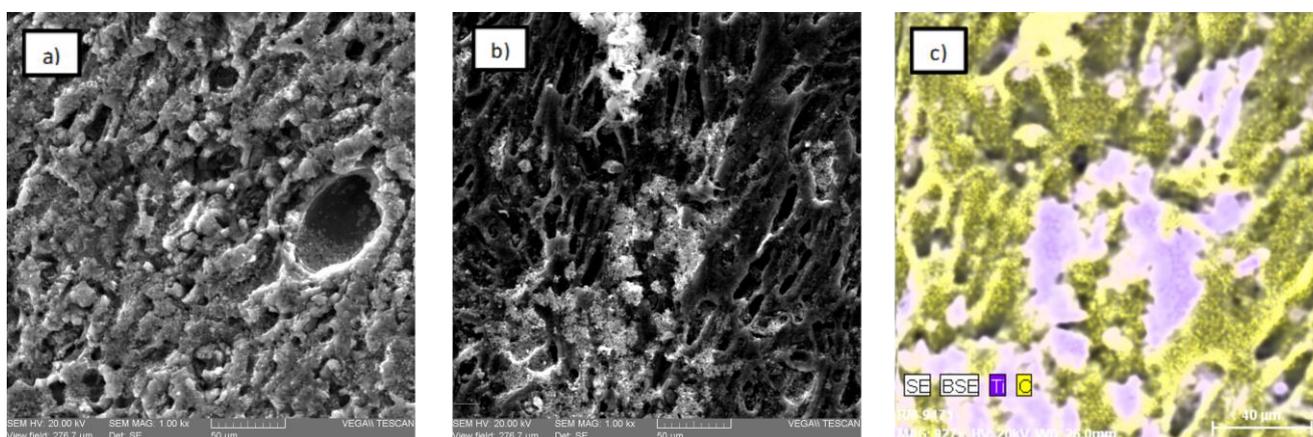


Figura 6. (a) Micrografía MEB, del CA. 1000x (b) CA- TiO_2 utilizado en la adsorción y degradación foto-catalítica de cianuro 1000x. (c) Mapeo químico realizado sobre la micrografía obtenida del CA- TiO_2 1000x.

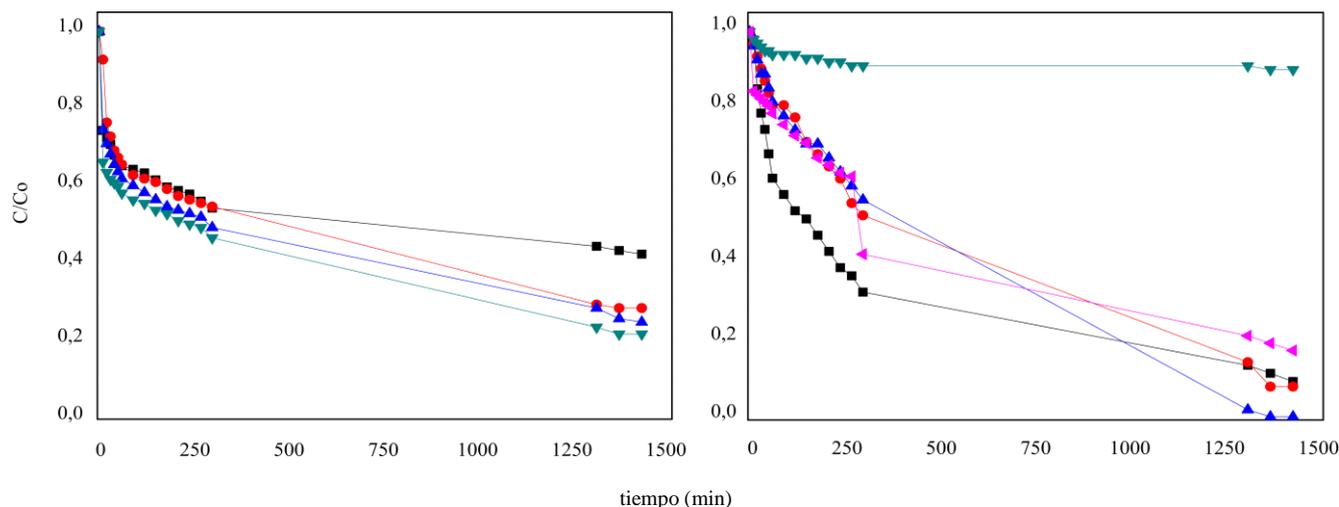


Figura 7. Relación C/Co de degradación de CN^- en 24 h de ensayo: (a) Adsorción de CN^- , (b) Degradación foto-catalítica de CN^- ; obtenidos mediante el uso de los catalizadores en el foto-reactor: ■ 30 g/L de CA-TiO₂; ● 45 g/L de CA-TiO₂; ▲ 60 g/L de CA-TiO₂; ▼ 60 g/L de CA virgen ▲ 0,45 g/L TiO₂. (T=20 °C; Co = 500 mg/L, t = 24 h)

tuvo una tendencia y comportamiento de adsorción similar. Se observó marcada diferencia de adsorción del ion cianuro alcanzado para el CA-TiO₂ de 30 g/L y 60 g/L, no así entre 45 y 60 g/L, lo que indicaría que al colocar mayor cantidad de CA o CA-TiO₂ sobre las concentraciones detalladas, no se reflejaría un aumento considerable en la adsorción de cianuro libre sobre el CA-TiO₂. Es por esto, que se seleccionó como mejor disposición de compósito en el interior del foto-reactor, 45 g/L de CA-TiO₂.

Debido a la disponibilidad de mayor área superficial en el CA, al comparar el uso del carbón activado en relación al CA-TiO₂, a la misma concentración (60 g/L). Se observó que el CA presentó mayor porcentaje de adsorción de CN^- de 78,06 %, con respecto al CA-TiO₂ que alcanzó 74,96 %. Esto estaría en concordancia a las isotermas de adsorción obtenidas, que indican la mayor capacidad adsorptiva del CA y se detallan en el siguiente acápite.

El comportamiento de adsorción adquirido cuando se utilizó el compósito vs cuando se utilizó el CA sin fotocatalizador, reflejó que el TiO₂ depositado tuvo repercusión sobre la cantidad de cianuro libre adsorbido en cada material. Para el CA-TiO₂, se determinó una menor cantidad adsorbida de CN^- en relación al alcance del CA solo. Esto estaría en concordancia con lo descrito y observado en la evaluación del compósito, el foto-catalizador depositado sobre la superficie del CA, haría que parte de la matriz porosa del CA y sus

ramificaciones hacia el interior sean ocupadas por el fotocatalizador, por tal motivo se adsorbería menos cianuro pese a que el comportamiento de adsorción presente una tendencia similar para ambos casos.

3.4.2 Isotermas de adsorción

Durante el periodo necesario para alcanzar el equilibrio en la adsorción de 24 h y a nivel laboratorio en sistemas batch, se determinó que el comportamiento de este proceso presentó un mayor ajuste al modelo matemático linealizado de la isoterma de Langmuir, como se encuentra detallado en la Tabla 2 y se observa en la Figura 8.

La capacidad máxima de adsorción (q_{max}) en comparación entre el CA y CA-TiO₂, corresponde al CA sin impregnación de TiO₂ con 155 mg CN^- /g CA, lo cual se encuentra en concordancia con las pruebas de adsorción realizadas en el foto-reacto a) ñado en el presente estudio. Esto, puede deberse a que el TiO₂ soportado sobre el CA, presenta obstrucciones en las aberturas con mayor diámetro de poro, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en las micrografías del análisis MEB. Además, se observó que el TiO₂ al ser depositado sobre el CA, no contribuye en la adsorción por carecer de una capacidad de adsorción de cianuro libre considerable. De manera que bajo el fenómeno de adsorción no se tendría un efecto sinérgico entre ambos materiales.

Tabla 2. Variables obtenidas del modelo matemático de adsorción del ion cianuro de la Isoterma de Langmuir

Descripción de los compósitos	Isoterma Langmuir		
	q_{max} (mg/g)	$b \times 10^2$ (L/mg)	R^2
Carbón activado virgen	155,17	1,33	0,99
Compósito CA-TiO ₂	52,33	1,50	0,95

Pese a esta diferencia en capacidades de la adsorción, como se observa en la Fig. 8, la tendencia durante este proceso de reducción de concentración de CN^- es similar cuando se utilizan estos materiales en las condiciones y diseño del foto-reactor, lo que permitiría señalar que el TiO₂ adherido físicamente en la superficie externa, no afectaría al área superficial en la microporosidad por su deposición o desprendimiento de reactivo, manteniendo la mayoría de las

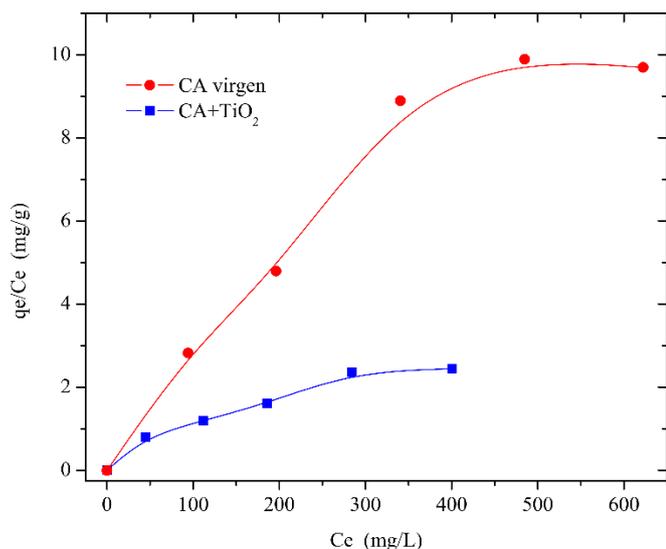


Figura 8. Variación de la cantidad de cianuro libre adsorbido en el carbón activado y en el compuesto obtenido con respecto a la concentración de equilibrio – Isotermas de Langmuir ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $1g_{\text{compósito}}/L$).

propiedades del CA virgen en su interior (Hamdaoui y Naffrechoux, 2007). Sin embargo, obstruiría las aberturas de mayor diámetro en la superficie del carbón activado. El compuesto utilizado durante la adsorción, fue analizado en el equipo FTIR. Como se observa en la Fig. 5, los picos en el la banda emitida como resultado, en contraste a la banda obtenida del CA-TiO₂, se redujeron los picos a las longitudes de onda 2332 – 2371 cm^{-1} y 675 cm^{-1} , lo cual indicaría que durante la adsorción se modificaron algunos grupos funcionales como lo son S-H, -C-H, -O-H y -N-H. Estos enlaces químicos modificados revelarían que el proceso de adsorción sobre el CA corresponde a una quimi-sorción, donde parte de azufre es extraído y los otros grupos funcionales son hidrolizados y desprendidos en el fluido de análisis (Xiaodong et al., 2007).

3.5 Evaluación de la foto-degradación de cianuro con el uso del compuesto TiO₂-CA

En la Figura 7, se pueden observar las fracciones (C/C_0) correspondientes a la relación de concentración del ion cianuro final a un tiempo t , con respecto a la concentración inicial, obtenidas mediante el uso de CA, CA-TiO₂ y TiO₂. Las degradaciones foto-catalíticas de CN⁻ ensayadas, se ajustaron a una cinética de reacción de pseudo primer orden con base en

Tabla 3. Resultados de la degradación foto-catalítica de cianuro libre CN⁻ mediante el uso de los CA y CA-TiO₂ a diferentes concentraciones en el foto-reactor diseñado

Proceso	Dosis de CA y CA-TiO ₂ en el reactor.	Foto-degradación de CN ⁻	
		k_{rx} (min^{-1})	Degradación (%)
Degradación foto-catalítica	30 g/L CA-TiO ₂	4,54 E-04	90,08
	45 g/L CA-TiO ₂	1,60 E-03	91,39
	60 g/L CA-TiO ₂	4,90 E-02	99,16
	0,45 g/L TiO ₂	1,06 E-03	82,11
	60 g/L CA	4,02 E-05	9,73
Adsorción + foto-catálisis en simultáneo	30 g/L CA-TiO ₂	1,47 E-03	92,04
	45 g/L CA-TiO ₂	1,39 E-03	93,86
	60 g/L CA-TiO ₂	1,75 E-03	96,60

la reacción descrita en la Ecuación 5. Se determinaron las constantes de reacción para los ensayos realizados con las concentraciones de 30 g/L, 45 g/L y 60 g/L de CA-TiO₂ en el interior del foto-reactor, una vez que transcurrió el tiempo de equilibrio de adsorción. Además, se realizaron los ensayos de degradación foto-catalítica con el carbón activado solo (60 g/L), una vez que se saturó este material con CN⁻ durante la adsorción; y un ensayo de foto-degradación con TiO₂ solo, en una concentración de 0,45 g/L adherida sobre un total de 9 piezas de vidrio con el fin de recrear las condiciones de lechos de material catalizador repartido en el seno del reactor.

Las constantes de reacción obtenidas en los ensayos de degradación foto-catalítica pueden ser observadas en la Tabla 3. Entre los ensayos descritos, se observó que la mayor degradación obtenida fue con el uso de 60 g/L de CA-TiO₂ distribuido en 9 zonas en forma de lecho, a lo largo del trayecto del fluido en el interior del foto-reactor. Esto está en concordancia con la mayor cantidad de TiO₂ ingresada. Sin embargo, contrariamente a lo expuesto en el acápite 3.4.1 para el proceso de adsorción de CN⁻, se observó que entre las concentraciones de 30 g/L y 45 g/L, no existió una relevante diferencia de porcentaje de degradación alcanzado, con valores de 90,08% y 91,39 % de degradación de cianuro libre cuando se realizó la degradación foto-catalítica. De acuerdo con la Figura 7c, se observó que el comportamiento de degradación durante la foto-catálisis heterogénea entre las 3 concentraciones ensayadas fue similar. No obstante, el porcentaje de degradación estuvo de la mano de la cantidad de foto-catalizador ingresada. Pese a esto, y a la baja diferencia entre el % de degradación alcanzado entre las concentraciones de 45 g/L y 60 g/L, indicarían que la cantidad de 45 gramos de CA-TiO₂ por litro de efluente cianurado es recomendable, para no utilizar material catalizador en mayores cantidades.

Por otra parte, al observar los resultados obtenidos con el ensayo foto-degradativo con TiO₂ solo, se observó que el comportamiento de reducción de CN⁻, era similar a los ensayos realizados con CA-TiO₂ en el interior del reactor e concentraciones de 45 g/L y 60 g/L durante las primeras 3 h de análisis. No obstante, se determinó un porcentaje de degradación menor final de 82,11 % en relación al 99,16 % obtenido mediante el uso de CA-TiO₂ en concentración de 60 g/L. Esto puede atribuirse a que durante el libre movimiento del fluido a través del reactor, el TiO₂ adherido a las placas de vidrio, se desprendió por lo que la solución adquirió turbidez. Esto, haría que la luz UV no pueda alcanzar a irradiar todo el seno del fluido de análisis. Es así que la degradación se redujo en cuanto a su velocidad de reacción (Abdullah et al., 2015). Es importante señalar, que se utilizaron placas de vidrio junto con resina para inmovilizar al fotocatalizador sobre una superficie plana. Sin embargo, por el movimiento del fluido, parte del TiO₂ fue removido lo que hizo que el fluido de análisis adquiriera turbidez lo que indicaría que excesiva cantidad de fotocatalizador no sería conveniente.

Como ensayo final, se realizó un proceso que abarcó adsorción y degradación foto-catalítica del cianuro libre de manera simultánea. Estos ensayos se realizaron con las mismas condiciones de operación antes detalladas en el foto-reactor.

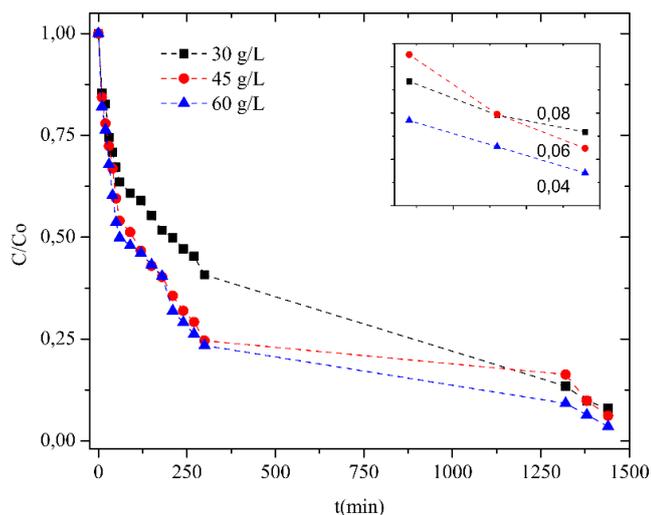


Figura 9. Variación de la cantidad de cianuro libre en un efluente cianurado como consecuencia de aplicarse adsorción y foto-catálisis heterogénea simultáneamente en un foto-reactor de flujo continuo con CA-TiO₂. (T=20 °C; Co = 500 mg/L, t = 24 h)

Se observó una marcada mejoría en el porcentaje total de degradación, tal que en 24 h, bajo un efecto sinérgico entre el CA y el TiO₂, se alcanzaron remociones de 96,60; 93,86 y 92,04 % con el uso de concentraciones de 30, 45 y 60 g/L, respectivamente. Estos porcentajes de degradación en contraste con las primeras 24 h de reducción del cianuro libre en la solución mediante adsorción, reflejaron un aumento considerable en el total de CN⁻ degradado, aumentando desde 74,40% a 96,60%. En la Figura 9, puede observarse el comportamiento de degradación del CN⁻ adquirido cuando se ensayó con adsorción y foto-catálisis de manera simultánea.

Un valor a considerar es la degradación del CN⁻ cuando la luz UV fue encendida con CA después de saturarlo con CN⁻ durante la adsorción, debido a que se determinó que alcanzó una degradación del 9,73 %. Este comportamiento se obtendría dado que bajo las condiciones de luz UV, junto con oxígeno disuelto en el seno del fluido, contribuirían a la generación de otro agente oxidante del CN⁻, peróxido de hidrógeno. Esto indicaría que el carbón activado, no solo permitiría mejorar un tratamiento de remoción de cianuro libre a través de la adsorción, sino también, a través de la degradación fotocatalítica, sumándose de esta manera al efecto foto-degradativo del TiO₂. Este efecto foto-degradativo del CA hacia el ion cianuro, estaría ligado a las condiciones aplicadas en el foto-reactor, puesto a que si se contrasta con ensayos batch anteriormente realizados donde el CA no aporta en el proceso de foto-catálisis heterogénea, la fina capa de líquido formada junto con un lecho fijo de CA, permitiría adquirir esta facultad de degradación de CN⁻ bajo radiación UV aplicada durante tiempos prolongados.

4. CONCLUSIONES

El carbón activado granular utilizado como soporte presentó buenas propiedades físicas y químicas, las cuales permitieron determinar las mejores condiciones de impregnación de TiO₂.

Para la formación del compuesto de CA + TiO₂, se depositó en el CA, 0,27% en peso de TiO₂ de acuerdo con los resultados obtenidos de ICP masas y Absorción Atómica. Se observó una reducción en la superficie específica del CA, de 1336,27 a 1063,25 m²/g. después del proceso de impregnación mediante el análisis BET. Además, de acuerdo con los resultados de MEB se observó que la deposición del TiO₂ se realizó las aberturas de mayor diámetro en la superficie del CA.

El diseño del foto-reactor presentó las condiciones de operación de 6,60 mL/s de caudal y 8,00 mm aproximadamente de espesor de capa líquida formada con el fluido de análisis. Este diseño permitió mejorar la degradación foto-catalítica debido a la cercanía que se obtuvo entre las lámparas UV con el seno del fluido, sin tener materiales entre la radiación, el fluido de análisis y los compósitos de análisis ingresados. Esto permitió alcanzar hasta 99,16% de degradación de CN⁻, con una disposición de catalizador CA-TiO₂ distribuidos en 9 lechos a lo largo de la trayectoria que siguió el fluido en el foto-reactor. Debido a las dimensiones del reactor, se utilizó una disposición de reflujo total de la solución sintética de CN⁻.

Se observó que la adsorción del CN⁻ sobre el CA y sobre los compósitos (CA-TiO₂) formados, se ajustaron al modelo de Isotermas de adsorción de Langmuir con un tiempo de equilibrio de 24 h y una capacidad máxima de adsorción de 155,17 mg CN⁻/ g CA y 52,33 mg CN⁻/ g CA-TiO₂.

El esquema utilizado en forma de lechos de CA y CA-TiO₂ en el interior del reactor durante el flujo de solución cianurada contribuyeron a que el comportamiento de la adsorción de cianuro sea estable a lo largo del tiempo de los ensayos. Se obtuvieron degradaciones de hasta 74,96% con el uso de compuesto en una concentración de 60 g/L en el interior del reactor.

A través de los análisis de FTIR realizados sobre el CA y el CA-TiO₂ después del proceso de adsorción, se tiene que se desarrollaría un adsorción física y química del cianuro libre sobre el CA, en forma de ion y complejos cianurados. Esto, debido a que los resultados del FTIR reflejaron un cambio en la caracterización de enlaces y grupos funcionales S-H, -C-H, -O-H y -N-H, después de realizarse la adsorción de CN⁻.

Mediante los ensayos realizados en la degradación fotocatalítica, se observó que se alcanzó hasta un 99,16 % con la disposición de CA-TiO₂ en 60 g/L en el interior del reactor con las condiciones de exposición a luz UV y reflujo total de la solución sintética de análisis. Este valor correspondió al mayor porcentaje de degradación entre todos los ensayos realizados, pero fue aplicado previa adsorción durante 24 h.

Se observó que el CA, de acuerdo con las condiciones de operación, contribuiría en un efecto sinérgico al TiO₂ en la degradación foto-catalítica del cianuro libre, puesto que se obtuvo hasta el 9,73% de degradación con luz UV previa saturación de CN⁻ en adsorción. Esto hace que el CA sea un material ventajoso en el tratamiento de depuración de CN⁻.

En contraste con los ensayos realizados por separado, cuando se aplica un tratamiento en simultáneo de adsorción y degradación foto-catalítica de cianuro libre mediante el uso de la disposición del foto reactor en estudio, se alcanzó hasta 96,60 % de degradación de CN⁻ durante 24 h de tratamiento. Esto indicó una mejoría desde el 74,40% de degradación alcanzada por adsorción del CA-TiO₂, hasta el 96,60% de gradación de CN⁻ obtenida con el mismo material usando luz UV durante la adsorción.

El foto-reactor diseñado y la disposición de material catalizador que contribuye a la degradación de cianuro y demás complejos cianurados comprendidos en un efluente real, conceptualizan una base sólida de investigaciones futuras, tal que la disposición de compósitos CA-TiO₂ junto con luz UV o radiación solar puedan ser utilizados en una configuración estratégica durante la conducción de efluentes cianurados, en aras de buscar un proceso novedoso, sin elevados costos y de fácil aplicación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Escuela Politécnica Nacional, a través del departamento de Metalurgia Extractiva para la realización del proyecto PIDE-MEX-94-71: “Estudio de la Degradación Fotocatalítica de un Efluente Cianurado en un Foto-reactor de Flujo Continuo”, perteneciente a la Maestría de Investigación en Metalurgia.

6. REFERENCIAS

- Abdullah, A. M., Al-thani, N. J., y Tawbi, K. (2015). Carbon / Nitrogen-doped TiO₂: New synthesis route, characterization and application for phenol degradation. *Arabian journal of chemistry*. King Saud University. doi: 10.1016/j.arabjc.2015.04.027
- Acevedo, L. (2015). *Estudio de la fotocátalisis heterogénea solar para tratar un efluente contaminado con productos farmacéuticos: ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol*. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Alam, A., Wan, C., y McNally, T. (2016). Surface amination of carbon nanoparticles for modification of epoxy resins: plasma-treatment vs. wet-chemistry approach. *European Polymer Journal*, 87, 422-448. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.10.004
- Asiltürk, M., y Şener, Ş. (2012). TiO₂-activated carbon photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activities. *Chemical Engineering Journal*, 180, 354–363. doi: 10.1016/j.cej.2011.11.045
- Association for Testing Materials (2019). ASTM-C837: Standard test method for methylene blue index of clay. Obtenido de: <http://compass.astm.org/download/C837.21034.pdf> (Enero, 2020).
- Association for Testing Materials (2019). ASTM-D2854-09: Standard test method for apparent density of activated carbon. Obtenido de: <http://compass.astm.org/download/D2854.25766.pdf> (Enero, 2020).
- Association for Testing Materials (2019). ASTM-D3173: Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. Obtenido de: <http://compass.astm.org/download/D3173.8775.pdf> (Enero, 2020).
- Association for Testing Materials (2019). ASTM-D3174: Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. Obtenido de: <http://compass.astm.org/download/D3174.12223.pdf> (Enero, 2020).
- Association for Testing Materials (2019). ASTM-D3175: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. Obtenido de: <http://compass.astm.org/download/D3175.10720.pdf> (Enero, 2020).
- Association for Testing Materials (2019). ASTM-D854-14: Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer. Obtenido de: <http://compass.astm.org/download/D854.5460.pdf> (Enero, 2020).
- Baek, M.-H., Jung, W.-C., Yoon, J.-W., Hong, J.-S., Lee, Y.-S., y Suh, J.-K. (2013). Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro-and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 469–477. doi: 10.1016/j.jiec.2012.08.026
- Baieisa, E. S. (2015). Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 36(5), 698–704. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60320-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60320-X)
- Bandosz, T. J., y Ania, C. O. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Interface Science and Technology*, 7 159–229. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X)
- Betancourt-Buitrago, L. A., Hernandez-Ramirez, A., Colina-Marquez, J. A., Bustillo-Lecompte, C. F., Rehmann, L y Machuca-Martinez, F. (2019). Recent developments in the photocatalytic treatment of cyanide wastewater: An approach to remediation and recovery of metals. *Processes*, 7(4). <https://doi.org/10.3390/pr7040225>
- Chiang, K., Amal, R., y Tran, T. (2002). Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research*, 6(4), 471–485. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00074-0)
- Coronel, S. (2017). *Estudio de un Compósito Carbón Activado Comercial - Cobre y Dióxido de Titanio en la Degradación Fotocatalítica de Fenol*. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Coronel, S., Sandoval Pauker, C., Vargas-Jenstzsch, P., De la Torre, E., Endara, D y Muñoz-Bisesti, F. (2020). Titanium Dioxide/Copper/Carbon Composites for the Photocatalytic Degradation of Phenol. *Chemistry & Chemical Technology*, 14(2), 161-168. <https://doi.org/10.23939/chct14.02.161>
- El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Al-Daffae, H., Phull, S., Cresswell, N., y York, S. (2004). Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface and Coatings Technology*, 187(2-3), 284–292. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.03.012
- Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Wendel, E., y Bertagnolli, H. (2009). Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 171(1-3), 335–339. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.008
- Foo, K. Y., y Hameed, B. H. (2010). Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2), 130–143. doi: 10.1016/j.cis.2010.06.002
- Guo, Y., Wang, Y., Zhao, S., Liu, Z., Chang, H., y Zhao, X. (2019). Photocatalytic oxidation of free cyanide over graphitic carbon nitride nanosheets under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 369, 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.025>

- Hamdaoui, O., y Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 381-394. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.023
- Hernández-Alonso, M. D., Coronado, J. M., Javier Maira, A., Soria, J., Lodo, V., y Augugliaro, V. (2002). Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 257-267. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00119-4
- Huanosta-gutiérrez, T., Dantas, R. F., Ramírez-zamora, R. M., y Esplugas, S. (2012). Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, 325-330. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.004
- Ijadpanah-Saravi, H., Dehestaniathar, S., Khodadadi-Darban, A., Zolfaghari, M., y Saeedzadeh, S. (2016). Photocatalytic decomposition of cyanide in pure water by biphasic titanium dioxide nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20503-20510. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1108239
- Jaiswal, R., Bharambe, J., Patel, N., Dashora, A., Kothari, D. C., y Miotello, A. (2015). Applied Catalysis B: Environmental Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. *Applied Catalysis B, Environmental*, 168-169, 333-341. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.053
- Koohestani, H., y Sadrnezhad, S. K. (2016). Photocatalytic degradation of methyl orange and cyanide by using TiO₂/CuO composite. *Desalination and Water Treatment*, 57(46), 22029-22038. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1132395
- Li, Y., Li, X., Li, J., y Yin, J. (2006). Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*, 40(6), 1119-1126. https://doi: 10.1016/j.watres.2005.12.042
- Lin, M., Gu, Q., Cui, X., y Liu, X. (2018). Cyanide Containing Wastewater Treatment by Ozone Enhanced Catalytic Oxidation over Diatomite Catalysts. *MATEC Web of Conferences*, 142, 4-10. https://doi.org/10.1051/mateconf/201714201003
- Lu, M. C., Chen, J. N., y Chang, K. T. (1999). Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur. *Chemosphere*, 38(3), 617-627. https://doi: 10.1016/S0045-6535(98)00204-5
- Mahmood, T., Saddique, M. T., Naeem, A., Westerho, P., y Mustafa, S. (2011). Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(17), 10017-10023. https://doi.org/10.1021/ie200271d
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Fernández, P., Cáceres, J., Trincado, P., y Vincent, M. (2002). New large solar photocatalytic plant: Set-up and preliminary results. *Chemosphere*, 47(3), 235-240. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00220-X
- Matos, J., Laine, J., Herrman, J. M., Uzcatogui, D. y Brito, J. L. (2007). Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1-4), 461-469. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.10.040
- Marugán, J., van Grieken, R., Cassano, A. E., y Alfano, O. M. (2008). Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1-2), 48-60. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.026
- Motegh, M., Van Ommen, J. R., Appel, P. W., y Kreutzer, M. T. (2014). Scale-up study of a multiphase photocatalytic reactor - Degradation of cyanide in water over TiO₂. *Environmental Science and Technology*, 48(3), 1574-1581. https://doi.org/10.1021/es403378e
- Murillo, H. (2014). *Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro*. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Núñez-Salas, R. E., Hernández-Ramírez, A., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J. L., Villanueva-Rodríguez, M., y Maya-Treviño, M. L. (2019). Cyanide degradation in aqueous solution by heterogeneous photocatalysis using boron-doped zinc oxide. *Catalysis Today*, 328, 202-209. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.061
- Omri, A., Lambert, S., Geen, J., Bennour, F. y Benzina, M. (2014). Synthesis, Surface Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂ Supported on Almond Shell Activated Carbon. *Journal of Materials Science & Technology*, 30(9), 894-902. https://doi: 10.1016/j.jmst.2014.04.007
- Peñuela, G., López, B., y Stavro, X. I. (2005). Destrucción del plaguicida malatión utilizando colector solar. *Gestión y Ambiente*, 8, 141-148. ISSN: 0124-177X. Disponible en: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=1694/169421174010
- Pérez, J., e Higuera, O. (2008). Comportamiento electroquímico del cianuro. *Ingeniería y Desarrollo*, 24. ISSN: 0122-3461. Disponible en: http://www.scielo.org.co/pdf/inde/n24/n24a06.pdf
- Pueyo, N., Miguel, N., Mosteo, R., Ovelleiro, J. L., y Ormad, M. P. (2017). Synergistic effect of the presence of suspended and dissolved matter on the removal of cyanide from coking wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 52(2), 182-188. https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1240493
- Rajeshwar, K., De Tacconi, N. R., y Chenthamarakshan, C. R. (2001). Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance. *Chemistry of Materials*, 13(9), 2765-2782. doi: 10.1021/cm010254z
- Richald, M. (2015). *Étude et optimisation de composites à base de charbon actif et d'oxyde de titane pour l'oxydation photocatalytique des ion cyanures*. (Tesis de maestría no publicada). Haute École Lucia De Brouckère, Bruselas, Bélgica.
- Safavi, B., Asadollahfardi, G., y Darban, A. K. (2017). Cyanide removal simulation from wastewater in the presence of Titanium dioxide nanoparticles. *Advances in Nano Research*, 5(1), 27-34. https://doi.org/10.12989/anr.2017.5.1.027
- Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., y Rashid, S. A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389(1-2), 1-8. doi: 10.1016/j.apcata.2010.08.053
- Stoyanova, M., Christoskova, St., y Georgieva, M. (2004). Aqueous phase catalytic oxidation of cyanides over iron-modified cobalt oxide system. *Applied Catalysis A: General*. 133-138. doi:10.1016/j.apcata.2004.06.002
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Gao, Y., Li, Q., y Wang, Y. (2013). Adsorption of hexavalent chromium on Arundo donax Linn activated carbon amine-crosslinked copolymer. *Chemical Engineering Journal*, 217, 240-247. doi: 10.1016/j.cej.2012.11.121
- Tanveer, M., y Tezcanli, G. (2013). Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors : Review of design and

operational parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 534–543. doi: 10.1016/j.rser.2013.03.053

Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., y Yoneyama, H. (1996). Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide. *Environmental Science and Technology*, 30(4), 1275–1281. doi: 10.1021/es950483k

TULSMA (2015). Texto Unificado de Legislación Secundaria. Norma de Calidad ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua. Recuperado de: <https://maeorellana.files.wordpress.com/2015/11/anexo-1-agua.pdfv> (Enero, 2020).

Velasco, L., Carmona, R., Matos, J. y Ania, C. (2014). Performance of activated carbons in consecutive phenol photooxidation cycles. *Carbon*, 73(1), 206-215. doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.056.

Xiaodong, Z., Huaqiang, S., Xun, F., Xiaofei, Z., Zhengshui, H., Xiaodong, Z., y Huaqiang, S., (2007). Synthesis and Interfacial Properties of Imidazoline Surfactants, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28(7), 1086-1092. doi: 10.1080/01932690701524919

Zhang, P., Lai, S. T., Liu, F., Yang, Z. H., y Zhou, W. Y. (2012). Preparation of Nano-Sized TiO₂ Supported on Granular Activated Carbon and the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Advanced Materials Research*, 508, 188–191. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.508.188

Zhou, W., Zhang, P., y Liu, W. (2012). Anatase TiO₂ nanospindle/activated carbon (AC) composite photocatalysts with enhanced activity in removal of organic contaminant. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 28–30. doi: 10.1155/2012/325902

ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Caracterización físicoquímica del carbon activado commercial Calgon GRC-20	16
ANEXO II Determinación del d80 del carbón activado Comercial	20
ANEXO III Formación de los compósitos carbón activado comercial – dióxido de titanio	22
ANEXO IV Determinación del porcentaje de impregnación de titanio en el carbón activado comercial mediante la técnica de ICP masas	23
ANEXO V Cálculo de la concentración de cianuro libre	26
ANEXO VI Adsorción del ión cianuro en fase acuosa sobre carbón activado	29
ANEXO VII Isotermas de adsorción	31
ANEXO VIII Espectro de emisión de la lámpara de vapor mercurio de baja presión de 15 W	36
ANEXO IX Cinética de degradación fotocatalítica del ion cianuro	37

ANEXO I

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL CALGON GRC-20 ® ANÁLISIS INMEDIATO: DETERMINACIÓN DE HUMEDAD

Muestra: Carbón activado comercial (CA) utilizado como soporte para la impregnación de TiO₂.

Objetivo: Determinar el contenido promedio de humedad en el carbón activado comercial de acuerdo a la norma ASTM-D3173.

Tabla AI.1 Condiciones del ensayo

Cantidad de muestra (g)	1,0
Tiempo en estufa (h)	2

Tabla AI.2 Análisis Inmediato de Humedad para el carbón activado comercial

Ensayo	M _i (g)	M _{CRISOL} (g)	M _H (g)	% Humedad
1	1,0015	20,1692	21,1027	6,79
2	1,0049	30,9712	31,9073	6,85
			$\bar{X} \pm \sigma$	6,82 ± 0,04

Ejemplo de cálculo del Ensayo 1:

$$\%H = \frac{(M_{\text{CRISOL}} + M_i) - M_H}{M_i} \times 100 \quad [\text{AI.1}]$$

Dónde:

%H: Porcentaje de humedad en el CA

M_i: Masa inicial de CA

M_H: Peso del crisol + CA post proceso térmico de determinación de humedad

$$\%H = \frac{(M_{\text{CRISOL}} + M_i) - M_H}{M_i} \times 100 = \frac{(20,1692 + 1,0015) - 21,1027}{1,0015} \times 100 = 6,82\%$$

ANÁLISIS INMEDIATO: DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE MATERIAL VOLÁTIL

Muestra: Carbón activado comercial (CA) utilizado como soporte para la impregnación de TiO₂.

Objetivo: Determinar el contenido promedio de material volátil del CA de acuerdo a la norma ASTM-D3175.

Tabla AI.3 Condiciones del ensayo

Cantidad de muestra (g)	1,0
Tiempo en mufla (min)	7
Temperatura (°C)	750

Tabla AI.4 Análisis Inmediato (Volátiles) para los compósitos

Ensayo	M _i (g)	M _H (g)	M _{vot} (g)	% Volátiles
1	1,0015	21,1027	21,0421	6,05
2	1,0049	31,9073	31,8518	5,52
			$\bar{X} \pm \sigma$	5,79 ± 0,37

Ejemplo de cálculo para el Ensayo 1:

$$\% \text{ Volátiles} = \left[\frac{M_H - M_{\text{vot}}}{M_i} \right] \times 100 \quad [\text{AI.2}]$$

Dónde:

% Volátiles: Porcentaje de volátiles del CA

M_H: Peso del crisol + CA post proceso térmico de determinación de humedad

M_{vot}: Peso del crisol + CA post proceso térmico de determinación de material volátil

M_i: Masa inicial de CA

$$\% \text{ Volátiles} = \left[\frac{M_H - M_{\text{vot}}}{M_i} \right] \times 100 = \left[\frac{21,1027 - 21,0421}{1,0015} \right] \times 100$$

$$\% \text{ Volátiles} = 5,79 \%$$

ANÁLISIS INMEDIATO: DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE CENIZA

Muestra: Carbón activado comercial (CA) utilizado como soporte para la impregnación de TiO₂.

Objetivo: Determinar el contenido de ceniza del CA de acuerdo a la norma ASTM-D3174.

Tabla AI.5 Condiciones del ensayo

Cantidad de muestra (g)	1,0
Tiempo en mufla (h)	3
Temperatura (°C)	750

Tabla AI.6 Análisis Inmediato (Cenizas) para los compósitos

Ensayo	M _i (g)	M _{CRISOL} (g)	M _{cen} (g)	% Cenizas
1	1,0015	20,1692	20,2452	7,59
2	1,0049	30,9712	31,0527	8,11
			$\bar{X} \pm \sigma$	7,85 ± 0,37

Ejemplo de cálculo para el Ensayo 1:

$$\% \text{Cenizas} = \left[\frac{M_{\text{cen}} - M_{\text{CRISOL}}}{M_i} \right] \times 100 \quad [\text{AI.3}]$$

Dónde:

% Cenizas: Porcentaje de material correspondiente a cenizas en el CA

M_{CRISOL}: Peso del crisol

M_{cen}: Peso del crisol + CA post proceso térmico de determinación de cenizas

M_i: Masa inicial de CA

$$\% \text{Cenizas} = \left[\frac{M_{\text{cen}} - M_{\text{CRISOL}}}{M_i} \right] \times 100 = \left[\frac{20,2452 - 20,1692}{1,0015} \right] \times 100$$

$$\% \text{Cenizas} = 7,85 \%$$

ANÁLISIS INMEDIATO: DETERMINACIÓN DE CARBÓN FIJO

- Muestra:** Carbón activado comercial (CA) utilizado como soporte para la impregnación de TiO₂.
- Objetivo:** Determinar el porcentaje de carbón fijo existente en el CA de acuerdo a la norma ASTM-D3174.

Tabla AI.7 Análisis Inmediato de Carbón fijo del Carbón Activado Comercial

Ensayo	% Humedad	% Volátiles	% Cenizas	% Carbón Fijo
1	6,79	6,05	7,59	79,57
2	6,85	5,52	8,11	79,52
$\bar{X} \pm \sigma$				79,55 ± 0,04

Ejemplo de cálculo para el Ensayo 1:

$$\% \text{ Carbón Fijo} = 100 - \% \text{ Humedad} - \% \text{ Volátiles} - \% \text{ Cenizas} \quad [\text{AI.4}]$$

Dónde:

% Humedad: Porcentaje de CA correspondiente a humedad

% Volátiles: Porcentaje de CA correspondiente a material volátil

% Cenizas: Porcentaje de CA correspondiente a cenizas

% Carbón fijo: Porcentaje de CA correspondiente a carbón fijo

$$\% \text{ Carbón fijo} = 100 - 6,82 - 5,79 - 7,85$$

$$\% \text{ Carbón fijo} = 79,55 \%$$

ANEXO II

DETERMINACIÓN DEL D₈₀ DEL CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL

Muestra: Carbón activado comercial (CA).

Objetivo: Estimar el tamaño granulométrico del CA utilizado como soporte en la impregnación de TiO₂ sobre su superficie.

Se determinó el d₈₀ del carbón activado comercial, es decir la abertura del tamiz en la cual el 80% del material ha pasado; mediante un proceso modificado de la Norma NTE-INEN 696:2011, detallado a continuación.

Procedimiento:

- Se pesó alrededor de 100 g de CA
- Se encendió el sistema de Tamiz vibratorio marca ARROW durante 15 minutos
- Se pesó el material retenido en cada tamiz y en el fondo
- Se realizó el análisis de pesos retenidos ubicados en la Tabla AII.1
- Se graficó el porcentaje en peso (%_{ow-w}) del Retenido acumulado y del Pasado acumulado vs. La abertura de cada tamiz, y se ubicó el punto de cruce.

Ejemplo de cálculo para la malla #8:

Porcentaje del peso retenido

$$\% \text{ Peso retenido} = \frac{\text{Masa CA retenida en el tamiz}}{\text{Alimentación recalculada}} * 100 \quad [\text{AII.1}]$$

$$\% \text{ Peso retenido} = \frac{3,10}{100,80} * 100 = 3,08 \%$$

Porcentaje del peso retenido acumulado

$$\% \text{ Peso acumulado} = \% \text{ Peso retenido}_{\text{anterior}} + \% \text{ Peso retenido}_{\text{actual}} \quad [\text{AII.2}]$$

$$\% \text{ Peso acumulado} = 3,08 \% + 66,77 \% = 69,84 \%$$

Tabla AII.1 Análisis y cálculo de pesos retenidos en los tamices usados para el análisis del d_{80} del carbón activado comercial

Número de Malla	Abertura de malla (mm)	Masa carbón activado (g)	Retenido (% _{w-w})	Retenido acumulado (% _{w-w})	Pasado acumulado (% _{w-w})
6	3,36	3,10	3,08	3,08	96,92
8	2,38	67,30	66,77	69,84	30,16
10	2,00	23,90	23,71	93,55	6,45
14	1,41	5,70	5,65	99,21	0,79
16	1,19	0,20	0,20	99,40	0,60
20	0,84	0,20	0,20	99,60	0,40
25	0,71	0,10	0,10	99,70	0,30
Fondo de tamiz	-	0,30	0,30	100,00	0,00
	Alimentación recalculada (g)	100,80			

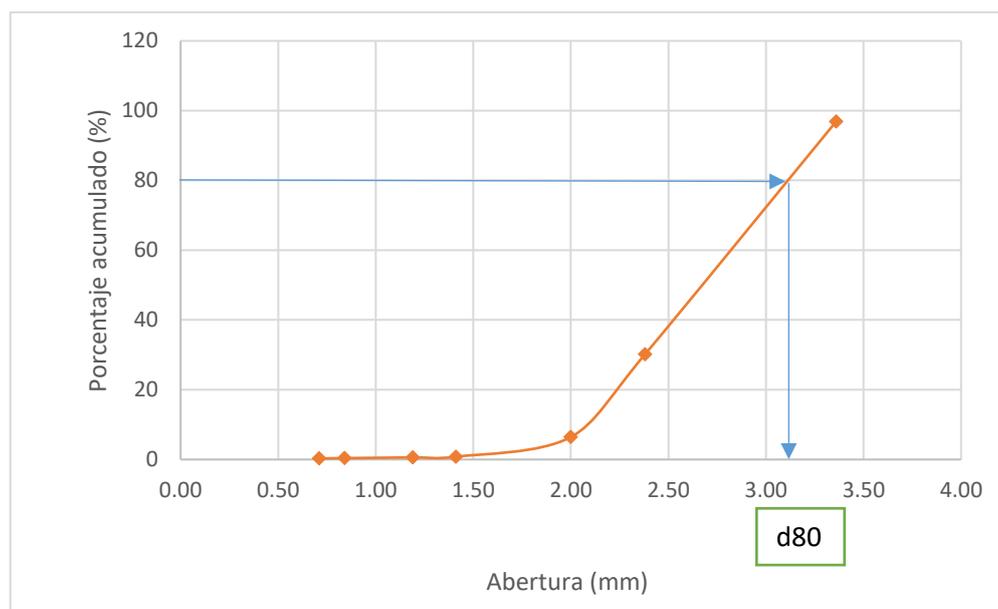


Figura AII.1 Determinación del d_{80} correspondiente al carbón activado comercial

Como se observa en la Figura AII.1 el d_{80} del carbón activado comercial correspondió a un valor de 3,10 mm.

ANEXO III

FORMACIÓN DE LOS COMPÓSITOS CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL – DIÓXIDO DE TITANIO

Muestra: Carbón activado comercial (CA).

Objetivo: Impregnar TiO_2 sobre la superficie y porosidad del CA.

Se desarrolló el diagrama de procesos detallado en la Figura FIII.1 para impregnación del TiO_2 .

Para la impregnación en simultáneo se utilizó 350 mL de H_2O .

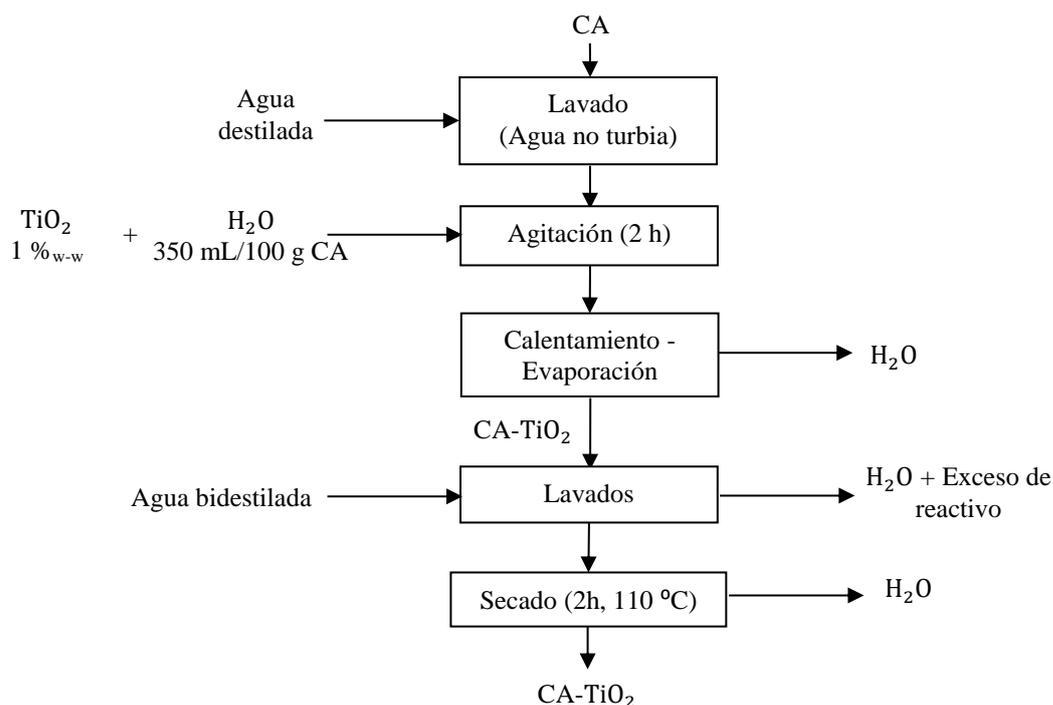


Figura AIII.1 Diagrama de de procesos para la impregnación de dióxido de titanio sobre el carbón activado comercial

ANEXO IV

DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE IMPREGNACIÓN DE TITANIO EN EL CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE ICP MASAS

- Muestra:** Disgregaciones ácidas de los compósitos formados por impregnación de TiO_2 sobre carbón activado comercial (CA).
- Objetivo:** Determinar el porcentaje en peso ($\%_{w-w}$) de dióxido de titanio impregnado sobre el CA, antes después del proceso de adsorción y degradación fotocatalítica del CN⁻.

La técnica de análisis de ICP masas permite determinar la concentración (mg/L) de un elemento presente en una muestra líquida, la cual es obtenida mediante ataques ácidos y exposición a elevadas temperaturas sobre una muestra sólida con el fin de diluirla hasta disgregaciones ácidas totalmente líquidas.

Materiales y reactivos:

- Ácido clorhídrico grado analítico
- Ácido fluorhídrico grado analítico
- Sorbona
- Reactores de teflón
- Digestor microondas ETHOS ONE - Milestone

Procedimiento:

- Se pesó de 0,5 a 1 g de cada compósito (CA- TiO_2) y se colocó en un reactor de teflón.
- Se añadió 3,5 mL de HCl en cada muestra.

- Se ingresó en el digestor microondas, se programó la potencia a 1500 W para calentar el sistema hasta 200 °C y se dejó a esta temperatura durante 10 min; luego se redujo hasta 100 °C y se dejó a esta temperatura durante 15 min.
- Se enfriaron los reactores de teflón en la Sorbona y se los destapó cuidadosamente.
- Se agregó 7 mL de HF a cada disgregación obtenida en el paso anterior.
- Se ingresaron los reactores de teflón al digestor microondas, a potencia de 1500 W se calentó hasta 150 °C y se dejó a esta temperatura por 20 min; posteriormente se redujo hasta 100 °C y se dejó a esa T durante 15 min.
- Se dejó en enfriamiento al ambiente a los reactores, fueron destapados y vertidos en balones de aforo.
- Cada disgregación ácida obtenida se aforó a 100 mL con agua bidestilada.
- Cada solución se analizó en el equipo de ICP masas.

Tabla AIV.1 Determinación del porcentaje en peso de TiO₂ post-impregnación sobre carbón activado comercial y sobre el CA-TiO₂ utilizado en los procesos de adsorción y degradación foto-catalítica de CN⁻, mediante la técnica de análisis de ICP masas

Compósito	Masa inicial de CA-TiO ₂ (g)	Concentración de titanio (mg/L)	Cantidad de TiO ₂ x 10 ⁴ (g)	TiO ₂ %w-w
CAT-1	0,1074	0,158	2,64	0,25
CAT-30-Deg	0,0976	0,127	2,12	0,22
CAT-2	0,1087	0,178	2,97	0,27
CAT-45-Deg	0,1036	0,155	2,59	0,25
CAT-3	0,0904	0,152	2,54	0,28
CAT-60-Deg	0,1203	0,198	3,30	0,27

Se aplicó la ecuación AIV.1 para la determinación de cantidad másica de dióxido de titanio.

$$m \text{ TiO}_2 = \frac{\text{Conc. de Ti} \cdot V_{\text{aforo}} \cdot f_{\text{dilución}}}{\text{Peso molecular de Ti}} * \text{Peso molecular de TiO}_2 \quad [\text{AIV.1}]$$

Dónde:

Conc. de Ti: concentración de titanio (mg/L)

$f_{\text{dilución}}$: factor de dilución utilizada durante el análisis de AA.

V_{aforo} : Volumen de aforo (0,1 L)

Peso molecular de $\text{TiO}_2 = 79,866$ (g/mol)

Peso molecular Ti = 47,867 (g/mol)

Se utilizó la ecuación AIV.2 para la determinación del porcentaje en peso ($\%_{\text{ow-w}}$) del compuesto TiO_2 , sobre el CA.

$$\%_{\text{ow-w}} \text{TiO}_2 = 100 * \frac{m \text{TiO}_2}{m \text{CA-TiO}_2} \quad [\text{AIV.2}]$$

Dónde:

$m \text{CA-TiO}_2$: masa de compósito utilizada en la disgregación ácida (mg).

Ejemplo de cálculo para el ensayo con el compósito CAT-1:

$$m \text{TiO}_2 = \frac{0,158 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,1 \text{ L} * 10}{1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} * 47,867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 79,866 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,64 \times 10^{-04} \text{ g}$$

$$\%_{\text{ow-w}} \text{TiO}_2 = 100 * \frac{2,64 \times 10^{-04} \text{ g}}{0,1074 \text{ g}} = 0,25 \%$$

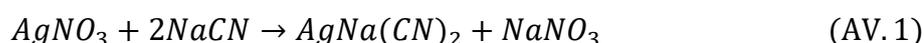
ANEXO V

CALCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE CIANURO LIBRE.

Método: Titulación volumétrica

La concentración de cianuro libre se determina mediante titulación volumétrica con nitrato de plata (AgNO_3) y Yoduro de potasio (KI) como indicador. Los iones plata (Ag^+) reaccionan con el cianuro libre (CN^-) para formar el complejo argento-cianuro soluble ($\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) que genera un precipitado de color amarillo indicando el viraje de la solución; la reacción termina cuando no haya más cianuro disponible para acomplejarse con la plata. De esta forma el volumen consumido de Nitrato de plata se relaciona directamente con el cianuro libre de la solución.

La reacción entre el cianuro y el nitrato de plata, es la siguiente (AV.1):



Según la estequiometria de la reacción por cada 1 mol de AgNO_3 (169,87 g/mol) se consumen 2 mol de NaCN (98 g/mol). Un litro de solución de AgNO_3 contiene 0,2256 P-eq de AgNO_3 . Por lo tanto 1 mL de AgNO_3 indicó la presencia de mg/L de NaCN , así:

$$1 \text{ mL } \text{AgNO}_3 * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{0,2256 \text{ P. eq } \text{AgNO}_3}{\text{L}} * \frac{1 \text{ mol } \text{AgNO}_3}{1 \text{ P. eq } \text{AgNO}_3} * \frac{2 \text{ mol } \text{NaCN}}{1 \text{ mol } \text{AgNO}_3} * \frac{98 \text{ g } \text{NaCN}}{1 \text{ mol } \text{NaCN}} * \frac{1000 \text{ mg } \text{NaCN}}{1 \text{ g } \text{NaCN}} = 44,22 \text{ mg } \text{NaCN} \quad (\text{AV. 2})$$

Para 5 mL de alícuota, se tiene la concentración de CN^- :

$$\frac{44,22 \text{ mg } \text{NaCN}}{5 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 4421,76 \frac{\text{mg } \text{NaCN}}{\text{L}} \quad (\text{AV. 3})$$

$$4421,76 \frac{\text{mg } \text{NaCN}}{\text{L}} * \frac{26 \text{ g } \text{CN}^-}{49 \text{ g } \text{NaCN}} = 2347,05 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CN}^- \quad (\text{AV. 4})$$

Por lo tanto se tiene:

$$[CN^-] \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\text{Volumen consumido } AgNO_3 \text{ (mL)} * 4421,76 \frac{mg}{L} NaCN}{1 \text{ mL de } AgNO_3} \quad (AV.5)$$

Para el cálculo del volumen consumido de $AgNO_3$, se empleó una pistola de titulación que brinda información de número de dígitos utilizados durante una titulación, como consecuencia de volumen específico. La relación entre el número de dígitos con el volumen de nitrato de plata utilizados durante la valoración volumétrica, se calculó con base en los datos que se detallan en la Tabla AV.1.

Se pesaron diferentes volúmenes extraídos por la pistola de titulación y se registró el número de dígitos que la pistola marcó para cada extracción. Este proceso se aplicó por duplicado, de manera que se obtuvieron valores promedios de dígitos marcados en la pistola y pesos de los volúmenes arrojados. Se determinó el promedio para cada variable y posteriormente, el volumen arrojado tomando en consideración la densidad de la solución de $AgNO_3$ (1,012 g/mL), como se puede observar en la Ecuación AV.6.

Tabla AV.1. Relación de valor registrado en la pistola de titulación vs Volumen $AgNO_3$

Gota	Peso 1 (g)	Peso 2 (g)	Peso prom. (g)	Valor registrado 1	Valor registrado 2	Prom. Valor registrado	Volumen (mL)
1	0,0341	0,0340	0,0341	25	26	26	0,034
2	0,0592	0,0590	0,0591	43	45	44	0,058
3	0,0798	0,0794	0,0796	61	62	62	0,079
4	0,1120	0,1117	0,1119	80	82	81	0,111
5	0,1408	0,1402	0,1405	101	102	102	0,139
6	0,1680	0,1669	0,1675	115	116	116	0,165
7	0,1928	0,1925	0,1927	133	135	134	0,190
8	0,2247	0,2239	0,2243	155	157	156	0,222
9	0,2475	0,2468	0,2472	172	172	172	0,244
10	0,2745	0,2738	0,2742	190	192	191	0,271

$$\text{Volumen } AgNO_3 \text{ (mL)} = \frac{\text{Peso prom.}}{1,012 \frac{g}{mL}} \quad (AV.6)$$

Ejemplo de cálculo:

$$\frac{0,0341 \text{ g}}{1,012 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 0,034 \text{ mL AgNO}_3 \quad (\text{AV. 7})$$

Se graficaron de esta manera, el número de dígitos promedio (Prom. Dígitos) vs el volumen de AgNO_3 calculado obteniéndose la ecuación que relaciona el número de dígitos utilizados en la pistola de titulación vs el volumen de nitrato de plata arrojado por la pistola.

$$\text{Volumen de AgNO}_3 = 0,0015 * \#\text{Dígitos} - 0,0064 \quad (\text{AV. 8})$$

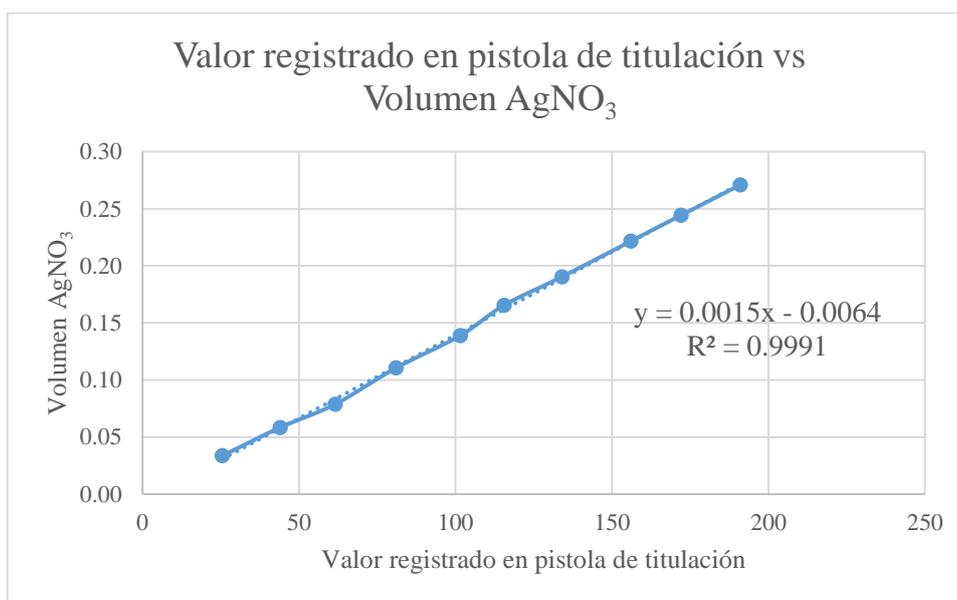


Figura AV.1 Obtención de la ecuación de relación entre el número de dígitos vs el volumen de AgNO_3

ANEXO VI

ADSORCIÓN DEL IÓN CIANURO EN FASE ACUOSA SOBRE CARBÓN ACTIVADO

Ensayo: Adsorción de CN^- sobre Carbón activado sin impregnar TiO_2 .

Objetivo: Determinar el porcentaje de reducción del ión cianuro durante su adsorción sobre CA.

Equipo: Foto-reactor diseñado para la degradación foto-catalítica de cianuro.

Condiciones de los ensayos de oxidación:

Temperatura (°C):	20 °C	Flujo de solución (mL/s):	6,60
pH de trabajo:	10,5	Concentración de NaCN (mg/L):	500
Volumen de solución (L):	5,0	Tiempo (h):	24
Iluminación UV 15 W	-	Volumen de titulación (mL):	5,00

Tabla AVI.1. Porcentaje de reducción del ion cianuro mediante de adsorción sobre el CA.

t(min)	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Oxidación	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀	ln [CN ⁻]
0	0,169	747,720	396,886	0,000	1,000	5,984
10	0,112	495,679	263,104	33,708	0,663	5,573
20	0,108	475,781	252,542	36,369	0,636	5,532
30	0,105	462,516	245,501	38,143	0,619	5,503
40	0,103	455,883	241,981	39,030	0,610	5,489
50	0,102	449,251	238,460	39,917	0,601	5,474
60	0,099	435,986	231,419	41,691	0,583	5,444
90	0,096	422,720	224,378	43,465	0,565	5,413
120	0,094	416,088	220,857	44,352	0,556	5,398
150	0,091	402,822	213,816	46,127	0,539	5,365
180	0,090	396,190	210,295	47,014	0,530	5,349
210	0,087	382,924	203,254	48,788	0,512	5,314
240	0,085	376,292	199,734	49,675	0,503	5,297
270	0,084	369,659	196,213	50,562	0,494	5,279

Tabla AVI.1. Porcentaje de reducción del ion cianuro mediante de adsorción sobre el CA.
(Continuación...)

t(min)	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Oxidación	[CN ⁻]/[CN ⁻] _o	ln [CN ⁻]
300	0,079	349,761	185,651	53,223	0,468	5,224
1320	0,040	177,313	94,117	76,286	0,237	4,545
1380	0,037	164,047	87,075	78,060	0,219	4,467
1440	0,037	164,047	87,075	78,060	0,219	4,467

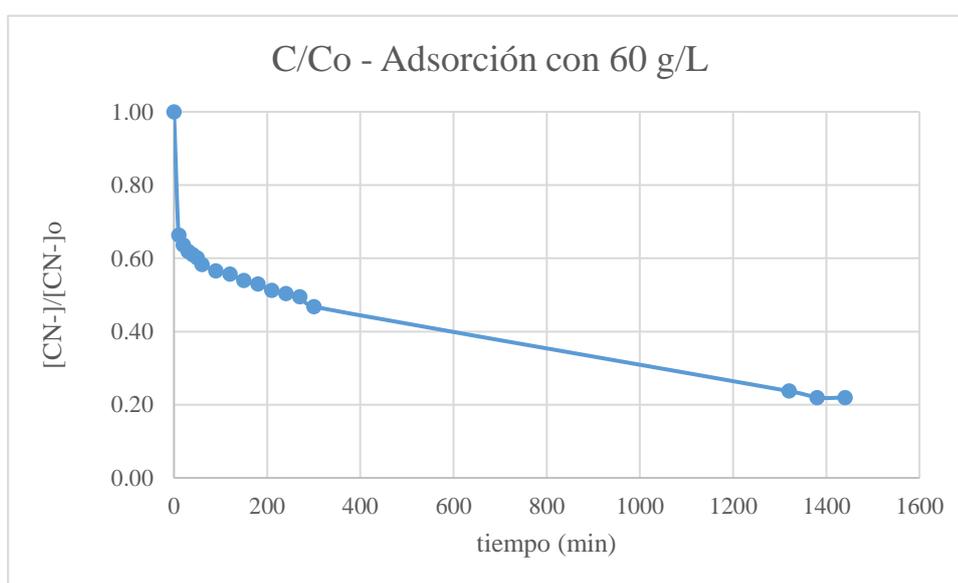


Figura AVI.1 Relación $[CN^-]/[CN^-]_o$ durante la adsorción de cianuro libre sobre CA al usar un foto-reactor de flujo continuo $Q = 6,60$ mL/s; $T = 20$ °C; Condiciones de oscuridad; $[NaCN]_o = 500$ mg/L aproximadamente.

ANEXO VII

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Muestra: Solución sintética de cianuro de sodio

Objetivo: Obtener las isotermas de adsorción de cianuro libre, en la oscuridad, para el carbón activado y el compósito obtenido CA-TiO₂.

Tabla AVII.1 Datos experimentales para la construcción de la isotermas de adsorción de cianuro libre en el compósito CA-TiO₂ (T=20 °C; t=24 h; 50 mL_{solución}; 250 rpm)

Inicial (t=0 h)				Final (t=24 h)			
Nro. Dígitos	Volumen AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	Nro. Dígitos	Volumen AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)
35	0,046	203,843	108,199	17	0,019	84,456	44,829
64	0,090	396,190	210,295	36	0,048	210,476	111,719
95	0,136	601,802	319,433	57	0,079	349,761	185,651
125	0,181	800,781	425,050	85	0,121	535,475	284,227
168	0,246	1085,984	576,435	118	0,171	754,352	400,406

Tabla AVII.2 Cantidad calculada de cianuro libre adsorbido (q_e) con respecto a la concentración final de CN⁻ en equilibrio (t=24 h) para el compósito CA-TiO₂

Masa CA-TiO ₂ (g)	q _e NaCN (mg/g)	q _e CN ⁻ (mg/g)	C _e /q _e NaCN (mg/g)	C _e /q _e CN ⁻ (mg/g)
0,0569	104,910	55,686	0,805	0,805
0,0528	175,865	93,348	1,197	1,197
0,0580	217,276	115,329	1,610	1,610
0,0584	227,145	120,567	2,357	2,357
0,0538	308,208	163,595	2,448	2,448

Tabla AVII.3 Datos experimentales para la construcción de la isoterma de adsorción de cianuro libre en carbón activado (T=20 °C; t=24 h; 50 mL_{solución}; 250 rpm)

Inicial (t=0 h)				Final (t=24 h)			
Nro. Dígitos	Volumen AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	Nro. Dígitos	Volumen AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)
41	0,055	243,639	129,322	17	31	0,040	177,313
73	0,103	455,883	241,981	36	60	0,084	369,659
113	0,163	721,189	382,803	57	101	0,145	641,597
156	0,228	1006,393	534,188	85	142	0,207	913,536
201	0,295	1304,861	692,613	118	181	0,265	1172,209

Tabla AVII.4 Cantidad calculada de cianuro libre adsorbido (q_e) con respecto a la concentración final de CN⁻ en equilibrio (t=24 h) para el carbón activado

Masa CA-TiO ₂ (g)	q_e NaCN (mg/g)	q_e CN ⁻ (mg/g)	C_e/q_e NaCN (mg/g)	C_e/q_e CN ⁻ (mg/g)
0,0529	62,690	33,276	2,828	2,828
0,056	76,986	40,864	4,802	4,802
0,0552	72,094	38,267	8,899	8,899
0,0503	92,303	48,994	9,897	9,897
0,0549	120,813	64,127	9,703	9,703

Con los datos de la concentración de cianuro libre final, para cada ensayo realizado se calculó la cantidad de CN⁻ adsorbido, con el uso de la Ecuación AVII.1.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V_{sol}}{m_c} \quad [AVII.1]$$

Donde:

q_e : cantidad de CN⁻ adsorbido por gramo de compuesto al tiempo t (mg/g).

C_o : concentración de CN⁻ inicial (mg/L).

C_e : concentración de CN⁻ a las 24 h de adsorción (mg/L).

V_{sol} : volumen de la solución de fenol empleada (L).

m_c : masa de carbón activado o compuesto (g).

Ejemplo de cálculo:

El ejemplo corresponde al cálculo de la cantidad de CN^- adsorbido en el compuesto CA-TiO₂ a las 24 h de adsorción.

$$q_e = \frac{(129,322 - 94,117) \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L}}{0,0529 \text{ g}}$$

$$q_e = 55,686 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

A continuación, se utilizó la Isoterma de Langmuir como modelo matemático para describir el comportamiento de los sistemas estudiados. Mediante la linealización de la isoterma, se calcularon los diferentes parámetros asociados a esta. La forma linealizada de la Isoterma de Langmuir está detallada en la Ecuación AVII.2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad [\text{AVII.2}]$$

Donde:

C_e : concentración final de CN^- en equilibrio después de 24 h de adsorción (mg/L).

q_e : cantidad de CN^- adsorbido después de 24 h de adsorción (mg/g).

q_{\max} : capacidad máxima de adsorción de CN^- (mg/g).

b : constante relacionada con la energía libre de adsorción (L/mg).

Ejemplo de cálculo:

El ejemplo de cálculo se realizó los datos obtenidos mediante el uso del compuesto CA-TiO₂:

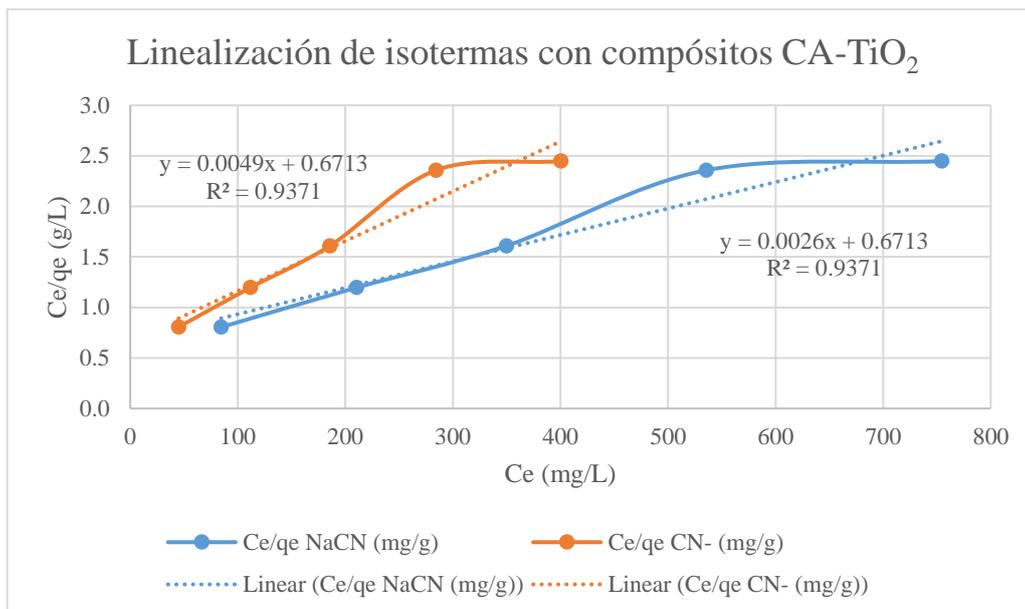


Figura AVII.1 Linealización de la Isoterma de Langmuir para los resultados obtenidos mediante el uso de CA-TiO₂

Al comparar los datos presentados en la Figura AVII.1 y la Ecuación AVII.2, la pendiente de la linealización corresponde a q_{\max}^{-1} , mientras que el valor de la intersección a $(q_{\max}b)^{-1}$. Los resultados de los parámetros de la Isoterma de Langmuir para el CA y para el CA-TiO₂ figuran en la Tabla AVII.5.

Con los datos presentados en la Tabla AVII.5 se graficaron las Isotermas de Langmuir, representadas en la Ecuación AVII.3, para el CA y el CA-TiO₂.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad [\text{AVII.3}]$$

Donde:

C_e : concentración final de CN⁻ en equilibrio después de 24 h de adsorción (mg/L).

q_e : cantidad de CN⁻ adsorbido después de 24 h de adsorción (mg/g).

q_{\max} : capacidad máxima de adsorción de CN⁻ (mg/g).

b : constante relacionada con la energía libre de adsorción (L/mg).

Tabla AVII.6 Parámetros calculados de la Isoterma de Langmuir para la adsorción de CN^- sobre CA y CA-TiO₂

Catalizador	Parámetro	Resultado
CA-TiO ₂	q_{\max} (mg/L)	52,33
	$b \times 10^2$ (L/mg)	1,50
	R^2	0,95
CA	q_{\max} (mg/L)	155,17
	$b \times 10^1$ (L/mg)	1,33
	R^2	0,99

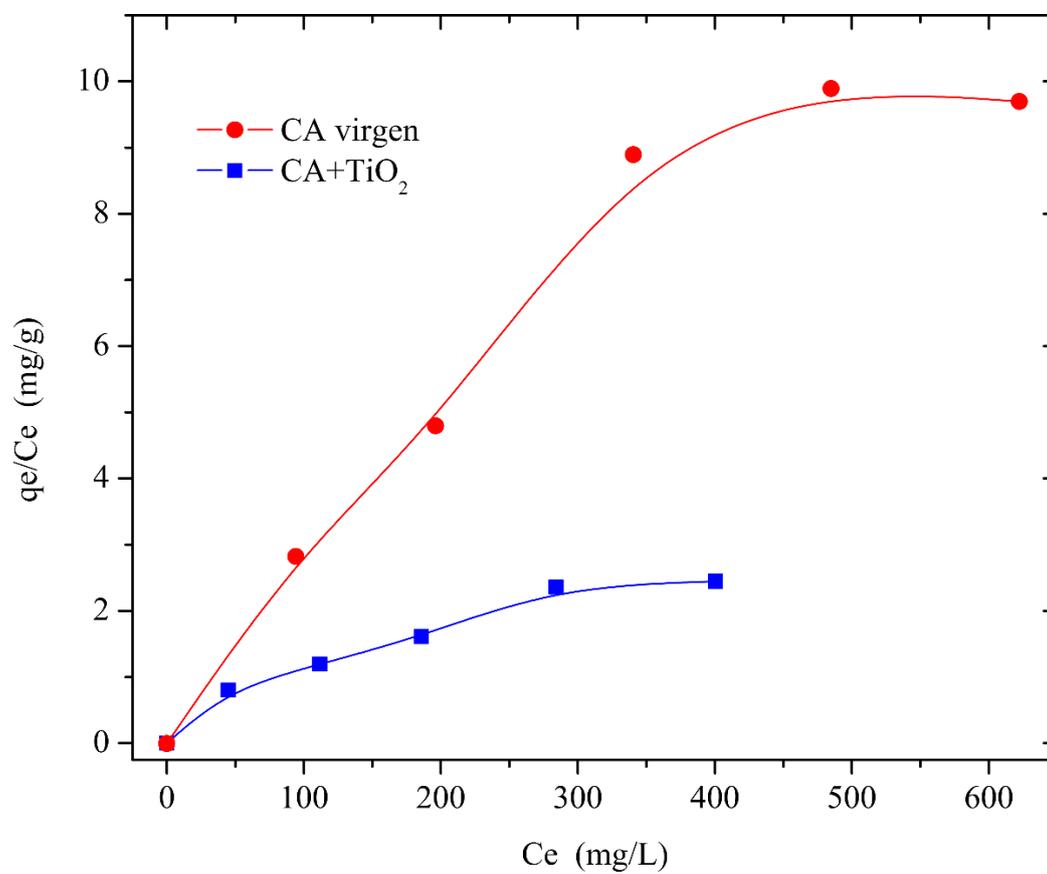


Figura AVII.2 Isotermas de Langmuir calculadas para la adsorción de CN^- sobre CA y CA-TiO₂

ANEXO VIII

ESPECTRO DE EMISIÓN DE LA LÁMPARA DE VAPOR MERCURIO DE BAJA PRESIÓN DE 15 W

Muestra: Lámpara de vapor de mercurio de baja presión de 15 W

Objetivo: Obtener el espectro de emisión de la lámpara de mercurio de baja presión de 15 W utilizada en el presente estudio.

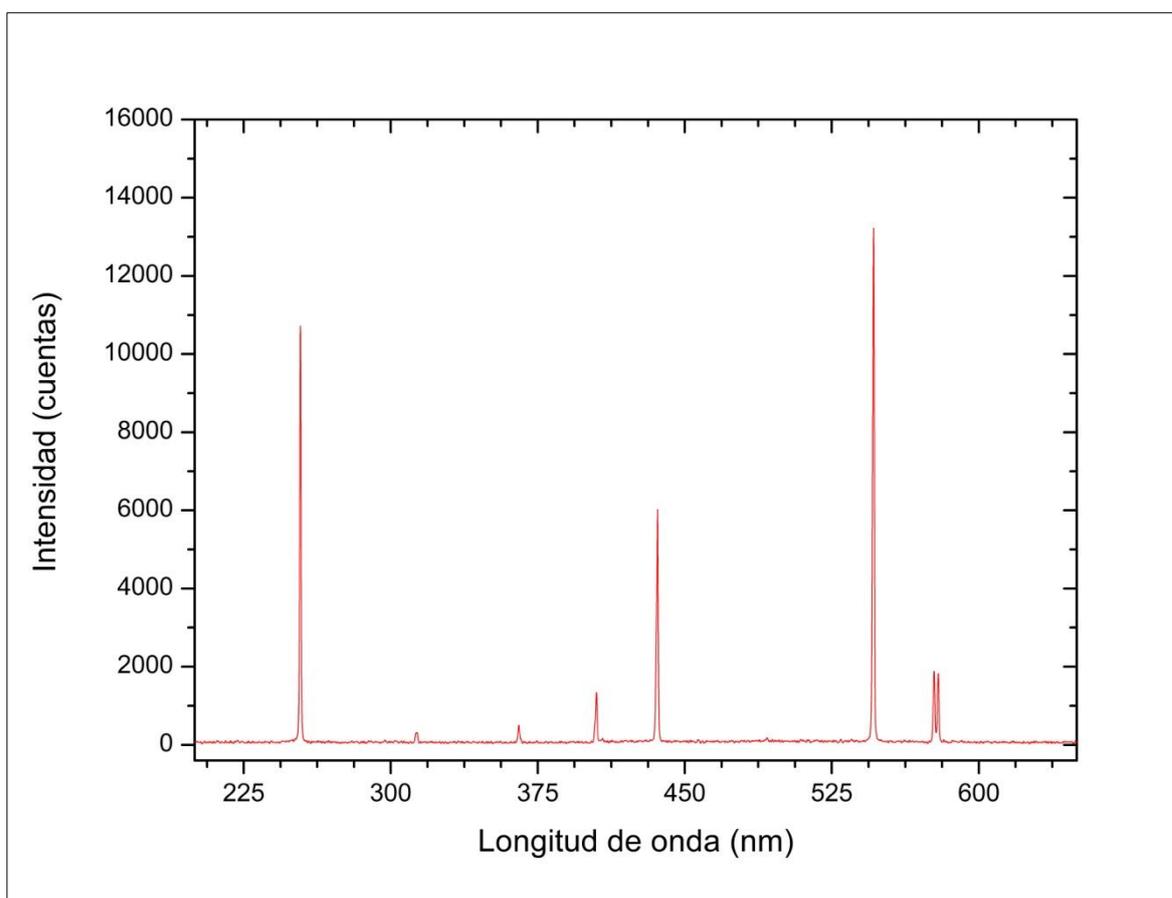


Figura AVIII.1 Espectro de emisión de la lámpara de vapor de mercurio de baja presión de 15 W utilizada en el presente estudio

ANEXO IX

CINÉTICA DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL IÓN CIANURO

Ensayo: Adsorción y degradación foto-catalítica de CN^- sobre Carbón activado impregnado de TiO_2 .

Objetivo: Determinar el porcentaje de reducción del ión cianuro durante su adsorción y degradación fotocatalítica sobre CA- TiO_2 .

Equipo: Foto-reactor diseñado para la degradación foto-catalítica de cianuro.

Condiciones de los ensayos de oxidación:

Temperatura (°C):	20 °C	Flujo de solución (mL/s):	6,60
pH de trabajo:	10,5	Concentración de NaCN (mg/L):	500
Volumen de solución (L):	5,0	Tiempo (h):	24
Iluminación UV 15 W:	Sí	Volumen de titulación (mL):	5,00

Antes de la degradación fotocatalítica del ion cianuro, se realizó un pre-equilibrio de adsorción en oscuridad por 24 h, para poder atribuir únicamente a la fotodegradación la variación de la concentración de CN^- con respecto al tiempo, puesto que ambos procesos ocurren de forma simultánea.

Se calcularon los parámetros cinéticos de los diferentes sistemas al asumir una reacción de pseudo primer orden. Los datos experimentales fueron ajustados a la Ecuación AIX.1, que es la forma linealizada del modelo matemático que describe una cinética de este tipo.

$$\ln C = \ln C_0 - k_{\text{app}}t \quad [\text{AIX.1}]$$

Donde:

C: concentración de fenol a cada tiempo (mg/L)

C_0 : concentración inicial de CN^- (mg/L)

k_{app} : constante específica de reacción de pseudo primer orden (min^{-1})

t: tiempo (min)

Ejemplo de cálculo

El ejemplo de cálculo corresponde a la degradación foto-catalítica del ion cianuro con el uso del compósito CA-TiO₂, en una concentración de 45 g/L repartidos en 9 lechos en el interior del foto-reactor de flujo continuo diseñado con este fin.

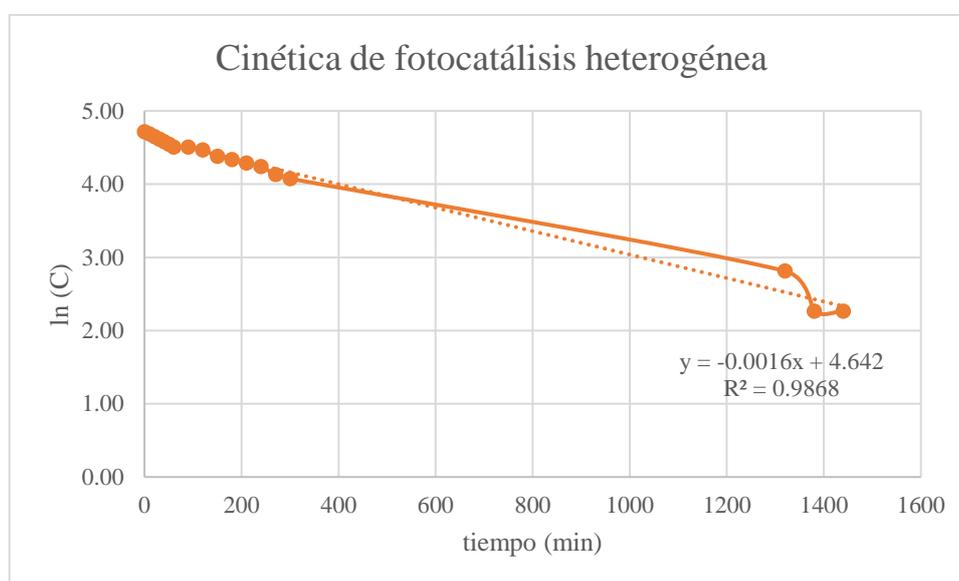


Figura AIX.1 Linealización del modelo matemático de una reacción de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica del ion cianuro con el uso del compósito CA-TiO₂, para la obtención de sus parámetros cinéticos.

Al comparar los datos presentados en la Figura AIX.1 y la Ecuación AIX.2, la pendiente de la linealización corresponde a k_{app} , mientras que el valor de la intersección a $\ln(C_0)$.

Además, se calculó el porcentaje de fenol fotodegradado después de 24 h de irradiación con el uso de la Ecuación AIX.3.

$$\%_{deg} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad [AIX.2]$$

Donde:

$\%_{\text{deg}}$: porcentaje de CN^- degradado tras 24 h de irradiación

C_0 : concentración inicial de CN^- (mg/L)

C : concentración de CN^- después de 24 h de irradiación

Ejemplo de cálculo:

Uso del compuesto CA-TiO₂ en 45 g/L

$$\%_{\text{deg}} = \left(1 - \frac{111,72}{389,84}\right) \times 100$$

$$\%_{\text{deg}} = 71,34 \%$$

Tabla AIX.1 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción a oscuridad con el uso de 30 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	114	0,165	727,822	386,324	0,00	5,957	1,000
5	89	0,127	562,006	298,310	22,78	5,698	0,772
10	86	0,123	542,108	287,748	25,52	5,662	0,745
20	84	0,120	528,842	280,707	27,34	5,637	0,727
30	82	0,117	515,577	273,666	29,16	5,612	0,708
40	79	0,112	495,679	263,104	31,90	5,573	0,681
50	77	0,109	482,414	256,063	33,72	5,545	0,663
60	76	0,108	475,781	252,542	34,63	5,532	0,654
90	75	0,106	469,149	249,022	35,54	5,518	0,645
120	74	0,105	462,516	245,501	36,45	5,503	0,635
150	72	0,102	449,251	238,460	38,27	5,474	0,617
180	70	0,099	435,986	231,419	40,10	5,444	0,599
210	69	0,097	429,353	227,898	41,01	5,429	0,590
240	68	0,096	422,720	224,378	41,92	5,413	0,581
270	66	0,093	409,455	217,337	43,74	5,381	0,563
300	64	0,090	396,190	210,295	45,57	5,349	0,544
330	60	0,084	369,659	196,213	49,21	5,279	0,508
420	53	0,073	323,231	171,569	55,59	5,145	0,444
1380	52	0,072	316,598	168,049	56,50	5,124	0,435
1440	51	0,070	309,965	164,528	57,41	5,103	0,426

Tabla AIX.2 Resultados obtenidos durante el proceso de degradación foto-catalítica del ion cianuro con el uso de 30 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	52	0,072	316,598	168,049	0,00	5,124	1,000
10	51	0,070	309,965	164,528	2,09	5,103	0,979
20	45	0,061	270,170	143,405	14,66	4,966	0,853
30	42	0,057	250,272	132,843	20,95	4,889	0,791
40	40	0,054	237,006	125,802	25,14	4,835	0,749
50	37	0,049	217,108	115,240	31,42	4,747	0,686
60	34	0,045	197,210	104,678	37,71	4,651	0,623
90	32	0,042	183,945	97,637	41,90	4,581	0,581
120	30	0,039	170,680	90,596	46,09	4,506	0,539
150	29	0,037	164,047	87,075	48,18	4,467	0,518
180	27	0,034	150,782	80,034	52,37	4,382	0,476
210	25	0,031	137,517	72,993	56,56	4,290	0,434
240	23	0,028	124,251	65,952	60,75	4,189	0,392
270	22	0,027	117,619	62,431	62,85	4,134	0,372
300	20	0,024	104,354	55,390	67,04	4,014	0,330
1320	11	0,010	44,660	23,705	85,89	3,166	0,141
1380	10	0,009	38,027	20,185	87,99	3,005	0,120
1440	9	0,007	31,394	16,664	90,08	2,813	0,099

Tabla AIX.3 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción a oscuridad con el uso de 45 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	115	0,166	734,454	389,844	0,000	5,966	1,000
10	107	0,154	681,393	361,680	7,225	5,891	0,928
20	89	0,127	562,006	298,310	23,480	5,698	0,765
30	85	0,121	535,475	284,227	27,092	5,650	0,729
40	81	0,115	508,945	270,145	30,704	5,599	0,693
50	79	0,112	495,679	263,104	32,511	5,573	0,675
60	77	0,109	482,414	256,063	34,317	5,545	0,657
90	74	0,105	462,516	245,501	37,026	5,503	0,630

Tabla AIX.3 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción a oscuridad con el uso de 45 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor. (Continuación...)

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
120	73	0,103	455,883	241,981	37,929	5,489	0,621
150	72	0,102	449,251	238,460	38,832	5,474	0,612
180	70	0,099	435,986	231,419	40,638	5,444	0,594
210	68	0,096	422,720	224,378	42,444	5,413	0,576
240	67	0,094	416,088	220,857	43,347	5,398	0,567
270	66	0,093	409,455	217,337	44,250	5,381	0,557
300	65	0,091	402,822	213,816	45,154	5,365	0,548
1320	37	0,049	217,108	115,240	70,439	4,747	0,296
1380	36	0,048	210,476	111,719	71,343	4,716	0,287
1440	36	0,048	210,476	111,719	71,343	4,716	0,287

Tabla AIX.4 Resultados obtenidos durante el proceso de degradación foto-catalítica del ion cianuro con el uso de 45 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	36	0,048	210,476	111,719	0,000	4,716	1,000
10	35	0,046	203,843	108,199	3,151	4,684	0,968
20	34	0,045	197,210	104,678	6,303	4,651	0,937
30	33	0,043	190,578	101,158	9,454	4,617	0,905
40	32	0,042	183,945	97,637	12,605	4,581	0,874
50	31	0,040	177,313	94,117	15,756	4,545	0,842
60	30	0,039	170,680	90,596	18,908	4,506	0,811
90	30	0,039	170,680	90,596	18,908	4,506	0,811
120	29	0,037	164,047	87,075	22,059	4,467	0,779
150	27	0,034	150,782	80,034	28,361	4,382	0,716
180	26	0,033	144,149	76,514	31,513	4,337	0,685
210	25	0,031	137,517	72,993	34,664	4,290	0,653
240	24	0,030	130,884	69,473	37,815	4,241	0,622
270	22	0,027	117,619	62,431	44,118	4,134	0,559
300	21	0,025	110,986	58,911	47,269	4,076	0,527
1320	9	0,007	31,394	16,664	85,084	2,813	0,149
1380	7	0,004	18,129	9,623	91,387	2,264	0,086
1440	7	0,004	18,129	9,623	91,387	2,264	0,086

Tabla AIX.5 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción a oscuridad con el uso de 60 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	115	0,166	734,454	389,844	0,000	5,966	1,000
10	87	0,124	548,740	291,268	25,286	5,674	0,747
20	83	0,118	522,210	277,186	28,898	5,625	0,711
30	80	0,114	502,312	266,624	31,607	5,586	0,684
40	77	0,109	482,414	256,063	34,317	5,545	0,657
50	75	0,106	469,149	249,022	36,123	5,518	0,639
60	73	0,103	455,883	241,981	37,929	5,489	0,621
90	71	0,100	442,618	234,939	39,735	5,459	0,603
120	69	0,097	429,353	227,898	41,541	5,429	0,585
150	67	0,094	416,088	220,857	43,347	5,398	0,567
180	65	0,091	402,822	213,816	45,154	5,365	0,548
210	64	0,090	396,190	210,295	46,057	5,349	0,539
240	63	0,088	389,557	206,775	46,960	5,332	0,530
270	62	0,087	382,924	203,254	47,863	5,314	0,521
300	59	0,082	363,026	192,693	50,572	5,261	0,494
1320	36	0,048	210,476	111,719	71,343	4,716	0,287
1380	33	0,043	190,578	101,158	74,052	4,617	0,259
1440	32	0,042	183,945	97,637	74,955	4,581	0,250

Tabla AIX.6 Resultados obtenidos durante el proceso de degradación foto-catalítica del ion cianuro con el uso de 60 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	32	0,042	183,945	97,637	0,000	4,581	1,000
10	31	0,040	177,313	94,117	3,606	4,545	0,964
20	30	0,039	170,680	90,596	7,212	4,506	0,928
30	29	0,037	164,047	87,075	10,817	4,467	0,892
40	29	0,037	164,047	87,075	10,817	4,467	0,892
50	28	0,036	157,415	83,555	14,423	4,426	0,856
60	27	0,034	150,782	80,034	18,029	4,382	0,820
90	26	0,033	144,149	76,514	21,635	4,337	0,784
120	25	0,031	137,517	72,993	25,240	4,290	0,748

Tabla AIX.6 Resultados obtenidos durante el proceso de degradación foto-catalítica del ion cianuro con el uso de 60 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.
(Continuación...)

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
150	24	0,030	130,884	69,473	28,846	4,241	0,712
180	24	0,030	130,884	69,473	28,846	4,241	0,712
210	23	0,028	124,251	65,952	32,452	4,189	0,675
240	22	0,027	117,619	62,431	36,058	4,134	0,639
270	21	0,025	110,986	58,911	39,663	4,076	0,603
300	20	0,024	104,354	55,390	43,269	4,014	0,567
1320	5	0,001	4,864	2,582	97,356	0,948	0,026
1380	4,5	0,000	1,548	0,821	99,159	-0,197	0,008
1440	4,5	0,000	1,548	0,821	99,159	-0,197	0,008

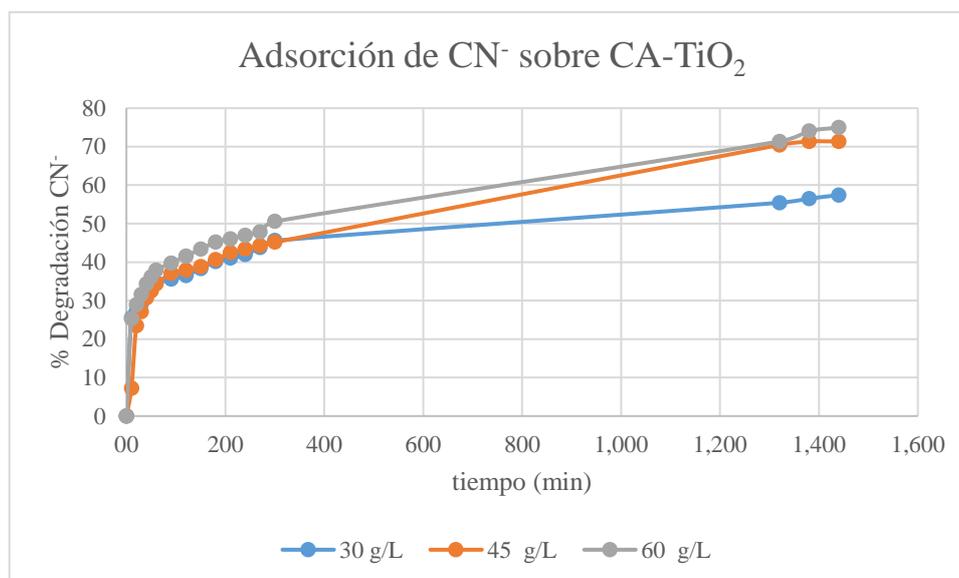


Figura AIX.2 Gráfica de medias del porcentaje de fenol fotodegradado en 24 h de irradiación para los cuatro compósitos obtenidos

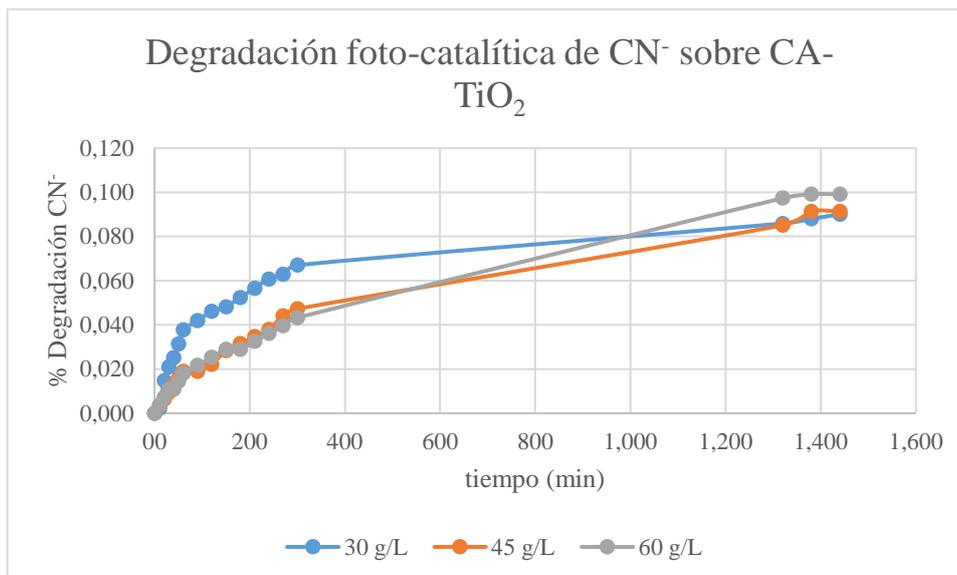


Figura AIX.3 Gráfica de medias del porcentaje de fenol fotodegradado en 24 h de irradiación para los cuatro compósitos obtenidos

Por otra parte, se ensayaron pruebas con los procesos en simultáneo, es decir, la adsorción y la degradación foto-catalítica del ion cianuro de manera simultánea. Se adjuntan los resultados obtenidos en las Tablas AIX.7, AIX.8 y AIX.9:

Tabla AIX.7 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción y degradación foto-catalítica del ion cianuro de manera simultánea con el uso de 30 g/L de compósito CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	114	0,165	727,822	386,324	0,00	5,957	1,000
10	98	0,141	621,699	329,995	14,58	5,799	0,854
20	95	0,136	601,802	319,433	17,31	5,767	0,827
30	86	0,123	542,108	287,748	25,52	5,662	0,745
40	82	0,117	515,577	273,666	29,16	5,612	0,708
50	78	0,111	489,047	259,583	32,81	5,559	0,672
60	74	0,105	462,516	245,501	36,45	5,503	0,635
90	71	0,100	442,618	234,939	39,19	5,459	0,608
120	69	0,097	429,353	227,898	41,01	5,429	0,590
150	65	0,091	402,822	213,816	44,65	5,365	0,553
180	61	0,085	376,292	199,734	48,30	5,297	0,517

Tabla AIX.7 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica del ion cianuro de manera simultánea con el uso de 30 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor. (Continuación...)

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
210	59	0,082	363,026	192,693	50,12	5,261	0,499
240	56	0,078	343,129	182,131	52,86	5,205	0,471
270	54	0,075	329,863	175,090	54,68	5,165	0,453
300	49	0,067	296,700	157,487	59,23	5,059	0,408
1320	19	0,022	97,721	51,870	86,57	3,949	0,134
1380	15	0,016	71,190	37,787	90,22	3,632	0,098
1440	13	0,013	57,925	30,746	92,04	3,426	0,080

Tabla AIX.8 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica del ion cianuro de manera simultánea con el uso de 45 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	113	0,163	721,189	382,803	0,91	5,948	1,000
10	96	0,138	608,434	322,954	16,40	5,778	0,844
20	89	0,127	562,006	298,310	22,78	5,698	0,779
30	83	0,118	522,210	277,186	28,25	5,625	0,724
40	77	0,109	482,414	256,063	33,72	5,545	0,669
50	69	0,097	429,353	227,898	41,01	5,429	0,595
60	63	0,088	389,557	206,775	46,48	5,332	0,540
90	60	0,084	369,659	196,213	49,21	5,279	0,513
120	55	0,076	336,496	178,610	53,77	5,185	0,467
150	51	0,070	309,965	164,528	57,41	5,103	0,430
180	48	0,066	290,067	153,966	60,15	5,037	0,402
210	43	0,058	256,904	136,363	64,70	4,915	0,356
240	39	0,052	230,374	122,281	68,35	4,806	0,319
270	36	0,048	210,476	111,719	71,08	4,716	0,292
300	31	0,040	177,313	94,117	75,64	4,545	0,246
1320	22	0,027	117,619	62,431	83,84	4,134	0,163
1380	15	0,016	71,190	37,787	90,22	3,632	0,099
1440	11	0,010	44,660	23,705	93,86	3,166	0,062

Tabla AIX.9 Resultados obtenidos durante el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica del ion cianuro de manera simultánea con el uso de 60 g/L de compuesto CA-TiO₂ distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO ₃ (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	110	0,159	701,291	372,242	3,65	5,920	1,000
10	91	0,130	575,271	305,351	20,96	5,721	0,820
20	85	0,121	535,475	284,227	26,43	5,650	0,764
30	76	0,108	475,781	252,542	34,63	5,532	0,678
40	68	0,096	422,720	224,378	41,92	5,413	0,603
50	61	0,085	376,292	199,734	48,30	5,297	0,537
60	57	0,079	349,761	185,651	51,94	5,224	0,499
90	55	0,076	336,496	178,610	53,77	5,185	0,480
120	53	0,073	323,231	171,569	55,59	5,145	0,461
150	50	0,069	303,333	161,007	58,32	5,081	0,433
180	47	0,064	283,435	150,446	61,06	5,014	0,404
210	38	0,051	223,741	118,761	69,26	4,777	0,319
240	35	0,046	203,843	108,199	71,99	4,684	0,291
270	32	0,042	183,945	97,637	74,73	4,581	0,262
300	29	0,037	164,047	87,075	77,46	4,467	0,234
1320	14	0,015	64,558	34,267	91,13	3,534	0,092
1380	11	0,010	44,660	23,705	93,86	3,166	0,064
1440	8	0,006	24,762	13,143	96,60	2,576	0,035

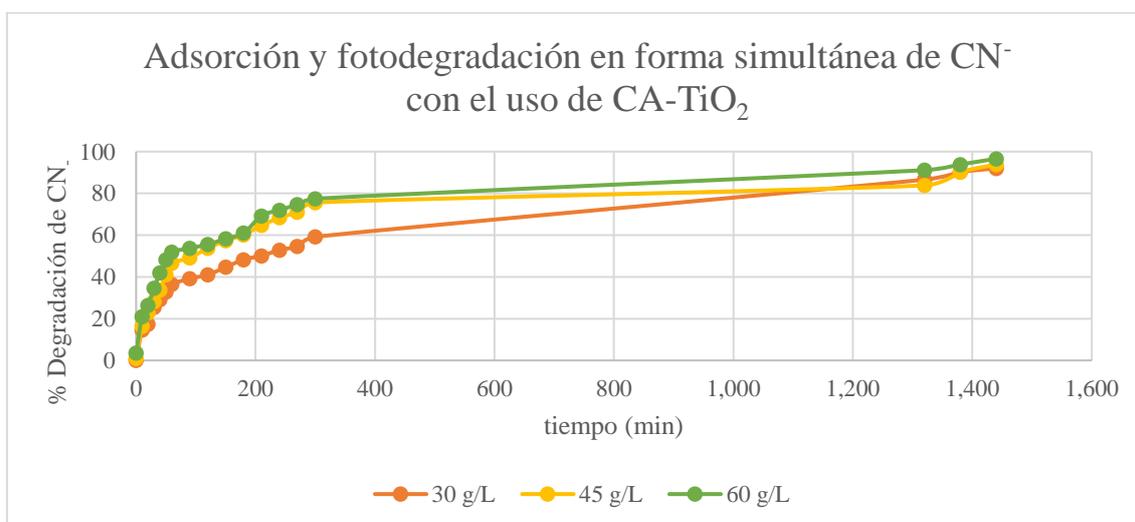


Figura AIX.4 Porcentaje de degradación del ion cianuro durante el proceso de adsorción y degradación foto-catalítica de manera simultánea sobre CA-TiO₂ en 24 h

Además, se contrastó los resultados obtenidos durante la adsorción y degradación foto-catalítica del ion cianuro con los resultados obtenidos sobre fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 y CA, separadamente. Estos materiales fueron utilizados en concentraciones de 0,45 g/L y 60 g/L, respectivamente. (Concentraciones máximas posibles a ser utilizadas de acuerdo con el diseño experimental propuesto). Se adjuntan los resultados obtenidos en las Tablas AIX.10 y AIX.11, para el uso de TiO_2 y CA, respectivamente:

Tabla AIX.10 Resultados obtenidos durante el proceso de degradación foto-catalítica del ion cianuro con el uso de 0,45 g/L de TiO_2 distribuidos en el fotoreactor.

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO_3 (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN ⁻] (mg/L)	% Degradación	ln [CN ⁻]	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀
0	109	0,157	694,658	368,721	0,00	5,910	1,000
10	93	0,133	588,536	312,392	15,28	5,744	0,847
20	92	0,132	581,904	308,871	16,23	5,733	0,838
30	91	0,130	575,271	305,351	17,19	5,721	0,828
40	90	0,129	568,638	301,830	18,14	5,710	0,819
50	89	0,127	562,006	298,310	19,10	5,698	0,809
60	87	0,124	548,740	291,268	21,01	5,674	0,790
90	84	0,120	528,842	280,707	23,87	5,637	0,761
120	81	0,115	508,945	270,145	26,73	5,599	0,733
150	79	0,112	495,679	263,104	28,64	5,573	0,714
180	75	0,106	469,149	249,022	32,46	5,518	0,675
210	73	0,103	455,883	241,981	34,37	5,489	0,656
240	71	0,100	442,618	234,939	36,28	5,459	0,637
270	70	0,099	435,986	231,419	37,24	5,444	0,628
300	49	0,067	296,700	157,487	57,29	5,059	0,427
1320	27	0,034	150,782	80,034	78,29	4,382	0,217
1380	25	0,031	137,517	72,993	80,20	4,290	0,198
1440	23	0,028	124,251	65,952	82,11	4,189	0,179

Tabla AIX.11 Resultados obtenidos durante el proceso de degradación foto-catalítica del ion cianuro con el uso de 60 g/L de carbón activado distribuidos en el fotoreactor previamente saturados con CN^- .

t(min)	Nro. Dígitos	V AgNO_3 (mL)	[NaCN] (mg/L)	[CN^-] (mg/L)	% Degradación	ln [CN^-]	[CN^-]/[CN^-] ₀
0	109	0,157	694,658	368,721	0,00	5,910	1,000
10	93	0,133	588,536	312,392	15,28	5,744	0,847
20	92	0,132	581,904	308,871	16,23	5,733	0,838
30	91	0,130	575,271	305,351	17,19	5,721	0,828
40	90	0,129	568,638	301,830	18,14	5,710	0,819
50	89	0,127	562,006	298,310	19,10	5,698	0,809
60	87	0,124	548,740	291,268	21,01	5,674	0,790
90	84	0,120	528,842	280,707	23,87	5,637	0,761
120	81	0,115	508,945	270,145	26,73	5,599	0,733
150	79	0,112	495,679	263,104	28,64	5,573	0,714
180	75	0,106	469,149	249,022	32,46	5,518	0,675
210	73	0,103	455,883	241,981	34,37	5,489	0,656
240	71	0,100	442,618	234,939	36,28	5,459	0,637
270	70	0,099	435,986	231,419	37,24	5,444	0,628
300	49	0,067	296,700	157,487	57,29	5,059	0,427
1320	27	0,034	150,782	80,034	78,29	4,382	0,217
1380	25	0,031	137,517	72,993	80,20	4,290	0,198
1440	23	0,028	124,251	65,952	82,11	4,189	0,179

Tabla AIX.12 Parámetros de linealización para ajuste matemático en el cálculo del orden de reacción, ensayo de degradación foto-catalítica de CN^- previa adsorción durante 24 h. Concentración del CA- TiO_2 : 30 g/L

Parámetro de linealización	Orden 0	Orden 1	Orden 2
R^2	0,66	0,91	0,98
Pendiente	-7,60E-02	-1,34E-03	3,20E-05
Intersección en eje X	115,34	4,77	0,01

Tabla AIX.13 Parámetros de linealización para ajuste matemático en el cálculo del orden de reacción, ensayo de degradación foto-catalítica de CN^- previa adsorción durante 24 h.
Concentración del CA-TiO₂: 45 g/L

Parámetro de linealización	Orden 0	Orden 1	Orden 2
R²	0,66	0,91	0,98
Pendiente	-7,60E-02	-1,34E-03	3,20E-05
Intersección en eje X	115,34	4,77	0,01

Tabla AIX.14 Parámetros de linealización para ajuste matemático en el cálculo del orden de reacción, ensayo de degradación foto-catalítica de CN^- previa adsorción durante 24 h.
Concentración del CA-TiO₂: 60 g/L

Parámetro de linealización	Orden 0	Orden 1	Orden 2
R²	0,95	0,98	0,82
Pendiente	-6,19E-02	4,90E-02	-2,32E-01
Intersección en eje X	84,53	4,70	-6,88E-02

Tabla AIX.15 Parámetros de linealización para ajuste matemático en el cálculo del orden de reacción, ensayo de adsorción y degradación foto-catalítica de CN^- en simultáneo durante 24 h.
Concentración del CA-TiO₂: 30 g/L

Parámetro de linealización	Orden 0	Orden 1	Orden 2
R²	0,79	0,97	0,95
Pendiente	-1,77E-01	-1,47E-03	1,72E-05
Intersección en eje X	269,70	5,65	0,00

Tabla AIX.16 Parámetros de linealización para ajuste matemático en el cálculo del orden de reacción, ensayo de adsorción y degradación foto-catalítica de CN^- en simultáneo durante 24 h.

Concentración del CA-TiO₂: 45 g/L

Parámetro de linealización	Orden 0	Orden 1	Orden 2
R²	0,58	0,85	0,83
Pendiente	-1,55E-01	-1,39E-03	1,84E-05
Intersección en eje X	231,64	5,45	0,00

Tabla AIX.17 Parámetros de linealización para ajuste matemático en el cálculo del orden de reacción, ensayo de adsorción y degradación foto-catalítica de CN^- en simultáneo durante 24 h.

Concentración del CA-TiO₂: 60 g/L

Parámetro de linealización	Orden 0	Orden 1	Orden 2
R²	0,60	0,91	0,83
Pendiente	-1,55E-01	-1,75E-03	3,44E-05
Intersección en eje X	215,79	5,41	0,00

Tabla AIX.18 Parámetros de linealización para ajuste matemático en el cálculo del orden de reacción, ensayo de degradación foto-catalítica de CN^- en simultáneo durante 24 h.

TiO₂: 0,45 g/L

Parámetro de linealización	Orden 0	Orden 1	Orden 2
R²	0,88	0,97	0,99
Pendiente	-1,69E-01	-1,06E-03	7,93E-06
Intersección en eje X	296,44	5,73	0,00